

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales
e Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

Modificación microestructural y optimización de las propiedades mecánicas de una aleación de Cu-Cr-Zr procesada por ECAP a distintas temperaturas

KESMAN VALDÉS LEÓN

Directores:

María Antonia Muñoz-Morris

David Gareth Morris



Departamento de Metalurgia Física

**CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

Leganés, Septiembre de 2013

TESIS DOCTORAL

Modificación microestructural y optimización de las propiedades mecánicas de una aleación de Cu-Cr-Zr procesada por ECAP a distintas temperaturas

Autor: Kesman Valdés León

Directores: María Antonia Muñoz-Morris
David Gareth Morris

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente: (Nombre y apellidos)

Vocal: (Nombre y apellidos)

Secretario: (Nombre y apellidos)

Calificación:

Leganés, de de 2013

A mis padres...

*El primer problema, para todos nosotros, tanto hombres como mujeres, no es
aprender, sino desprendernos de lo aprendido...*

Gloria Steinem

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado en el Departamento de Metalurgia Física del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de España, gracias a la beca JAE-Predoc concedida por el CSIC en el año 2009 y a la financiación económica ofrecida por el Ministerio de Educación y Ciencia de España mediante el proyecto MAT2009-07342.

Quisiera también agradecer enormemente a mis directores de tesis, los profesores María A. Muñoz-Morris y David G. Morris, por todos los conocimientos transmitidos en estos 4 años, por lo que me han exigido tratando sacar de mí lo mejor y por supuesto, por la paciencia y esfuerzo en la redacción de esta memoria.

Agradezco a la Universidad Carlos III de Madrid y los profesores que me impartieron las asignaturas del Máster en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Agradezco a mi tutor en la Universidad Carlos III de Madrid, el Dr. Miguel Ángel Monge Alcázar por su ayuda y disposición en la revisión de la tesis.

Agradezco a todos los miembros del laboratorio de Microscopía, en el que he pasado tantas horas, especialmente a Alfonso García por toda la ayuda y conocimientos brindados.

Agradezco especialmente a Francisca Caballero (Paqui) por la colaboración con las medidas de Poder Termoeléctrico cuyos resultados son parte importante de este trabajo.

Agradezco a los miembros del Departamento de Metalurgia Física, por la acogida y el apoyo que me han dado en estos años que he estado aquí. Son muchos los que me han ayudado de una manera u otra a realizar este trabajo, pero sin lugar a dudas agradezco el apoyo de los compañeros con los que he coincidido: Marcos, Elvira, Emilio, Paloma, Carmen, Edurne, Sandra B., Sandra Cabeza, Esther, Sandra Carolina, Alberto, Flopie, Judit, Maiquel y Amalia.

Y por último, a mi familia y a mis amigos de siempre les agradezco infinitamente por vivir conmigo cada logro y cada paso que doy en la vida.

RESUMEN

En el presente estudio se ha investigado la microestructura y el comportamiento mecánico de una aleación precipitable Cu-1,22%Cr-0,7%Zr (% at.) procesada por Extrusión en Canal Angular Constante (ECAP) a distintas temperaturas. La aleación ha sido procesada tanto en estado solubilizado como recocido y se ha sometido hasta un máximo de 12 pases, imponiéndose deformaciones equivalentes entre 2,8 y 8,4. Los estudios microestructurales mediante Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión revelaron que con el procesado se produce una subestructura de granos/subgranos de tamaño 150-200 nm de diámetro. Además se observó que los recocidos previos o posteriores al procesado conducen a la precipitación del exceso de soluto, obteniéndose una distribución homogénea de nano-precipitados.

Se confirmó que el procesado de la aleación y su combinación con los distintos tratamientos térmicos mejoran considerablemente la resistencia mecánica de la aleación, a la vez que se reduce la ductilidad. La evolución del comportamiento mecánico de la aleación con las distintas condiciones de procesado y de recocido ha sido analizada de manera cuantitativa. Para esto se ha empleado el modelo de Hall-Petch, que permite cuantificar la contribución al endurecimiento del tamaño de grano y los modelos de Nembach y Orowan que permiten cuantificar la contribución de los precipitados. Se confirmó que el incremento de la resistencia mecánica se debe tanto al refinamiento del tamaño de grano, como a la distribución de nano-precipitados que se obtiene con los recocidos, y en menor medida a las dislocaciones libres remanentes en el interior de los granos.

También se han realizado medidas de Poder Termoeléctrico para analizar cambios microestructurales durante el procesado ECAP. Debido a la sensibilidad de esta técnica a la cantidad de soluto en solución y a la presencia de defectos microestructurales introducidos durante la deformación, se ha podido estimar la variación del contenido de Cr en solución de la aleación durante la deformación y los recocidos posteriores.

ABSTRACT

In the present study the microstructure and the mechanical behaviour of an age hardenable Cu-1.22%Cr-0.7%Zr alloy processed by Equal Channel Angular Pressing (ECAP) at different temperatures have been investigated. The alloy has been processed in both solutionised and annealed states, up to 12 ECAP passes, imposing equivalent strains between 2.8 and 8.4. The microstructural study, carried out by Scanning and Transmission Electron Microscopy, reveals that ECAP processing produces a grain/subgrain substructure of size 150-200 nm. It was observed that prior and post ECAP processing anneals lead to the precipitation of the excess solute, producing a homogeneous distribution of nano-precipitates.

It was confirmed that the combination of ECAP processing with anneals improve the mechanical strength of the alloy considerably but with some loss of ductility. The evolution of the mechanical behaviour of the alloy with the different conditions of processing and anneals has been analyzed quantitatively. The hardening due to the grain refinement was analyzed using the Hall-Petch model, while the contribution of the precipitates was analyzed using the Nembach and the Orowan models. It was confirmed that the hardening of the alloy after ECAP processing and its combination with anneals is largely determined by the degree of grain refinement and the distribution of nano-precipitates and to a lesser extent to the free dislocations remnant inside the grains.

Thermoelectric Power measurements have also been made to analyse the microstructural changes occurring during ECAP processing. Due to the sensitivity of these measurements to the solute content and microstructural defects, it was possible to estimate the variation of Cr content in solution of the alloy during ECAP processing and subsequent anneals.

ÍNDICE

ÍNDICE

OBJETIVOS	1
1 • INTRODUCCIÓN	3
1.1 Técnica de procesado por Extrusión en Canal Angular Constante (ECAP)	3
1.1.1 Fundamentos de la Extrusión en Canal Angular Constante	4
1.1.2 Refinamiento microestructural durante el procesado ECAP	6
1.1.3 Comportamiento mecánico de los materiales procesados por ECAP	10
1.2 Mecanismos de endurecimiento	11
1.2.1 Endurecimiento por solución sólida	11
1.2.2 Endurecimiento por refinamiento de grano	12
1.2.3 Endurecimiento por precipitación	15
1.2.4 Endurecimiento por deformación	16
1.3 Aleaciones Cu-Cr-Zr	17
1.3.1 Aleaciones de Cu-Cr y Cu-Cr-Zr procesadas por métodos de deformación severa	18
1.4 Medidas de Poder Termoeléctrico de metales y sus aplicaciones	19
1.4.1 Efecto de los defectos microestructurales en el PTE de los metales	20
1.4.2 Aplicaciones del PTE al estudio del Cu y sus aleaciones	20
1.5 Referencias	25
2 • MATERIAL Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	33
2.1 Material y tratamientos térmicos	33
2.2 Procesado mediante Extrusión en Canal Angular Constante	34
2.3 Medidas de Poder Termoeléctrico	36
2.4 Caracterización microestructural	38
2.4.1 Preparación de las muestras	38
2.4.2 Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido	39
2.4.3 Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión	40
2.4.4 Análisis cuantitativo de imagen	41
2.5 Comportamiento mecánico	41
2.6 Referencias	43

3 • RESULTADOS	45
3.1 Procesado ECAP	45
3.1.1 Procesado a temperatura ambiente	45
3.1.2 Procesado a alta temperatura	47
3.2 Medidas de Poder Termoelectrico	50
3.3 Caracterización microestructural	52
3.3.1 Refinamiento microestructural del material solubilizado procesado a temperatura ambiente	52
3.3.2 Efecto de la temperatura de recocido en la evolución microestructural	57
(a) Microestructura de los materiales con recocidos previos al procesado	57
(b) Efecto de los recocidos posteriores al procesado del material solubilizado	64
3.3.3 Procesado ECAP a alta temperatura	69
(a) Procesado a 450°C del material solubilizado	69
(b) Procesado a 150°C y 300°C del material previamente recocido a 500°C	71
3.4 Caracterización mecánica	76
3.4.1 Medidas de dureza del material en estado solubilizado y procesado por ECAP a temperatura ambiente	76
3.4.2 Comportamiento mecánico del material en estado solubilizado y procesado a temperatura ambiente	77
3.4.3 Comportamiento mecánico del material en estados recocidos previa y posteriormente al procesado ECAP a temperatura ambiente	79
3.4.4. Comportamiento mecánico de los materiales procesado alta temperatura	82
3.5 Referencias	87
4 • DISCUSIÓN	89
4.1 Procesado ECAP	89
4.2 Análisis de las medidas de Poder Termoelectrico	95
4.2.1 Evolución del PTE con el procesado ECAP	95
4.2.2 Evolución del PTE en materiales con recocidos posteriores al procesado ECAP	100
4.3 Análisis de la evolución microestructural	104
4.3.1 Refinamiento microestructural durante el procesado ECAP	104
(a) Material solubilizado procesado a temperatura ambiente	105
(b) Materiales procesados en estado recocido a temperatura ambiente	107
(c) Materiales procesados a alta temperatura	112
4.3.2 Modificación microestructural durante los recocidos posteriores al procesado ECAP	115
4.4 Análisis del comportamiento mecánico	118
4.4.1 Resistencia mecánica de los materiales procesados por ECAP	118
4.4.2 Análisis cuantitativo de las contribuciones al endurecimiento	119
4.4.3 Influencia de las distintas condiciones de procesado en la ductilidad	127
4.5 Referencias	129
5 • CONCLUSIONES	133
CONCLUSIONS	135
ANEXO: CURRICULUM VITAE	138

OBJETIVOS

OBJETIVOS DEL ESTUDIO

En la actualidad existe un elevado interés por los materiales procesados mediante métodos de deformación severa debido a sus altas prestaciones mecánicas y cada día mayores posibilidades de producción a escala industrial. Se ha comprobado que estos métodos de procesamiento permiten producir materiales con tamaño de grano en la escala submicrométrica e incluso nanométrica, con una alta densidad de defectos (dislocaciones, maclas, vacantes, etc.), que conducen a la elevada resistencia mecánica evidenciada. Entre estos métodos se encuentra la Extrusión en Canal Angular Constante (ECAP, por sus siglas en inglés *Equal Channel Angular Pressing*) utilizado extensivamente en los últimos años por conducir a un gran refinamiento microestructural.

En el trabajo presentado en esta memoria se ha seleccionado una aleación de Cu-1,22Cr-0,07Zr (% at.) precipitable que ha sido sometida a deformación severa por ECAP con el fin de optimizar sus propiedades mecánicas. La optimización de la resistencia mecánica de esta aleación puede ser obtenida a través del refinamiento microestructural, de la precipitación o la combinación de ambos. Para ello se pueden realizar tratamientos térmicos que conducirían a una precipitación previa o posterior al procesado o simplemente se podría llevar a cabo el procesado a alta temperatura. En este último caso, según la temperatura de procesado, la precipitación se produciría en paralelo al refinamiento microestructural.

En concreto, los objetivos del trabajo presentado en esta memoria se centran en el estudio de la evolución microestructural durante el procesado ECAP y su relación con las propiedades mecánicas, con el fin de optimizar estas últimas. Para ello se ha llevado a cabo el procesado ECAP con distintas combinaciones del estado inicial de la aleación y de temperatura de recocido y procesado:

(i) Procesado a temperatura ambiente de la aleación en estado solubilizado y en distintos estados de recocido

En estas condiciones de procesado se plantea comprender el efecto del procesado a temperatura ambiente y de los elementos aleantes (tanto en solución, como en precipitados) en el refinamiento de la microestructura. Se espera que tanto los átomos de soluto, como los precipitados obtenidos con los recocidos contribuyan al refinamiento microestructural al ser obstáculos al movimiento de dislocaciones.

(ii) Tratamientos térmicos de recocido a distintas temperaturas del material solubilizado y procesado a temperatura ambiente

En este caso se podrá analizar la influencia de la temperatura de recocido en la microestructura deformada, tanto en cuanto a su recuperación, como en la influencia de dicha microestructura en la precipitación, es decir su cinética y distribución. Con los recocidos se espera obtener una mejora adicional de la resistencia mecánica por la presencia de los precipitados, mientras que la posible recuperación de la subestructura podría mejorar la ductilidad.

(iii) Procesado a alta temperatura de la aleación en estados solubilizado y recocido

En estas condiciones de procesado se podrá analizar la dependencia de la temperatura de procesado en la evolución microestructural y su repercusión en el comportamiento mecánico. Se espera que el procesado a alta temperatura conduzca a una microestructura más recuperada que implique una mejora en la ductilidad con respecto a los materiales procesados a temperatura ambiente. Además, si la temperatura de procesado es lo suficientemente alta puede producirse la precipitación durante la deformación, que podría favorecer el refinamiento microestructural y en consecuencia mejorar la resistencia mecánica.

(iv) Estudio del Poder Termoeléctrico de la aleación

Estos estudios se han realizado en la aleación en estados solubilizado, recocido y después del procesado ECAP. Esta técnica nos permite obtener información sobre la concentración de soluto antes y después de los recocidos y/o del procesado, así como sobre los defectos producidos durante el procesado, como las vacantes y las dislocaciones.

Con el fin de alcanzar todos estos objetivos se ha caracterizado la microestructura de los materiales procesados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET) y se han realizado ensayos de tracción. La cuantificación de todos los parámetros microestructurales junto con los resultados de las propiedades mecánicas ha permitido relacionar el comportamiento mecánico de la aleación con la evolución microestructural y la precipitación para comprender los parámetros microestructurales que conducen a la optimización de las propiedades mecánicas.

1 • INTRODUCCIÓN

1.1 TÉCNICA DE PROCESADO POR EXTRUSIÓN EN CANAL ANGULAR CONSTANTE

Los métodos de procesamiento por deformación plástica severa reciben gran atención desde hace varias décadas debido a que ofrecen la posibilidad de obtener materiales masivos, con microestructuras submicrométricas e incluso nanométricas, con una alta densidad de defectos microestructurales y en consecuencia excepcionales propiedades físicas y mecánicas.

El estudio de materiales sometidos a deformación plástica severa se puede decir que comienza con los trabajos de Bridgman [1] en la década de los cincuenta del siglo pasado, donde discos finos eran simultáneamente comprimidos y sometidos a torsión. Sin embargo, el mayor avance en el desarrollo de métodos de deformación severa por ECAP comienza a partir de los trabajos de Segal y colaboradores [2, 3], realizados en la antigua Unión Soviética en la década de los ochenta, también del siglo pasado. Estos investigadores son los responsables del desarrollo de los métodos de procesamiento: *Extrusión en Canal Angular Constante* (*Equal Channel Angular Pressing* (ECAP)) y *Torsión de Alta Presión* (HPT, *High Pressure Torsion*). Inicialmente el desarrollo del método de procesamiento ECAP tenía el objetivo de desarrollar un método de conformación de metales mediante cizalla simple [4]. Sin embargo, los trabajos de Valiev [2, 5], en una serie de aleaciones de base aluminio y magnesio procesadas por ECAP a principios de la década de los noventa dirigieron la atención hacia la capacidad de producción de microestructuras ultrafinas mediante el empleo de estos métodos de deformación plástica severa. A partir de estos estudios comenzó a crecer de manera exponencial el interés de la comunidad científica por el desarrollo de estos y nuevos métodos de deformación plástica severa, así como el estudio y aplicación de los materiales procesados.

Durante estos años el procesamiento ECAP se ha posicionado como uno de los métodos de procesamiento más empleados en el campo científico y con diversas aplicaciones industriales [2, 6]. En el campo científico los estudios se han centrado principalmente en el control de la microestructura y en la comprensión de su relación con las propiedades mecánicas resultantes [3, 7].

El paso del empleo del procesamiento a nivel de laboratorio a escala industrial ha sido lento [6] y se ha hecho posible principalmente mediante su combinación con métodos de procesamiento tradicionales, reduciendo así los costos de producción y la pérdida de material. Por ejemplo, actualmente la empresa NanoMet Ltd. (www.nano-titanium.com) dedicada al procesamiento de

titanio para aplicaciones médicas, emplea una combinación de procesado ECAP con técnicas de procesado continuo, ampliamente empleadas en el procesado convencional de cables y barras.

En otro campo de aplicaciones, la empresa Honeywell International Inc. ha producido satisfactoriamente mediante procesado ECAP materiales (Cu, Al y Ti de alta pureza) para ser utilizados como materiales de recubrimientos (*sputtering targets*) en la fabricación de componentes electrónicos. El empleo del procesado ECAP [8] se justifica por la posibilidad de obtener recubrimientos de alta resistencia sin la necesidad de utilizar elementos aleantes. La misma empresa también emplea el procesado ECAP en la fabricación de algunas piezas para las industrias Aeroespacial y de Transporte. Por ejemplo, algunos componentes de los turbo-alimentadores se obtienen a partir del procesado a temperatura ambiente de barras de 30 kg de peso de una aleación de aluminio (Al 2618), empleando prensas con capacidades de entre 1000 y 4000 toneladas. Esto son solo dos ejemplos de empresas que emplean en la actualidad el procesado ECAP a nivel industrial.

1.1.1 Fundamentos de la Extrusión en Canal Angular Constante

El procesado ECAP [2, 4, 9] se basa en la repetida extrusión (mediante el empuje de un pistón) de una barra de metal bien lubricada a través de una matriz con dos canales de igual sección transversal que se interceptan formando un ángulo que varía de un diseño a otro, pero que típicamente se encuentra entre $90^\circ - 120^\circ$. En la figura 1.1 (a) se muestra como referencia de manera esquemática el principio de funcionamiento de este método de procesado. Durante la extrusión del material, este es deformado plásticamente mediante tensión de cizalla, idealmente en una capa delgada situada en el plano de intersección de los dos canales [4, 10]. De esta manera después de cada extrusión la muestra habrá sido deformada de manera uniforme en todo su volumen, exceptuando una fina capa en la superficie de la muestra y los extremos anterior y posterior de la misma. Además, al tener los dos canales igual sección transversal durante cada extrusión la muestra procesada mantiene sus dimensiones iniciales, permitiendo así repetir sucesivamente el proceso de deformación hasta alcanzar el grado de deformación deseado.

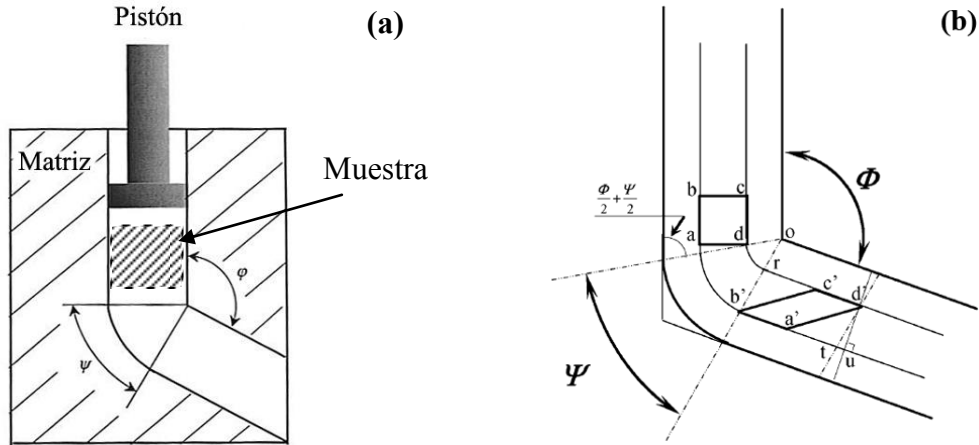


Figura 1.1 Representación esquemática del procesado ECAP (a) y de la matriz (b)

Quizás el aspecto más importante del procesado ECAP es la cantidad de deformación a la que se somete el material en cada pase, que está determinada por la geometría de la matriz, más específicamente por los ángulos interior (Φ) y exterior (Ψ) de intersección entre los canales, según se muestra en la figura 1.1 (b). Iwahashi et ál. [11] han obtenido una ecuación que permite calcular la cantidad de deformación equivalente (von Mises) después de un número N de pases ECAP, según:

$$\varepsilon_N = N \left\{ \frac{2 \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Psi \csc\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right)}{\sqrt{3}} \right\} \quad (1.1)$$

De esta relación por ejemplo se obtiene que para diseños de la matriz típicos, $\Phi = 90^\circ$ y $\Psi = 20^\circ$, cada pase corresponde a una cantidad de deformación de aproximadamente 1, mientras que para $\Phi = 120^\circ$ y $\Psi = 20^\circ$ se obtiene una deformación por pase de 0,7.

Las distintas variaciones en la orientación de la muestra al ser procesada se conocen como rutas de procesado. Básicamente existen tres rutas de procesado [3, 12], aunque la combinación de estas puede dar lugar a un mayor número de rutas. En la figura 1.2 se esquematizan estas tres rutas principales. Durante la ruta A la muestra no se rota entre pases sucesivos, mientras que en las rutas B y C la muestra es girada 90° y 180° respectivamente en la misma dirección [12]. Cada una de estas rutas obliga al material a deformar en diferentes sistemas de deslizamiento, de manera que la microestructura resultante es notablemente diferente. Estudios comparativos de las distintas microestructuras obtenidas empleando las distintas rutas muestran que con las rutas A y B se obtiene un mayor refinamiento

microestructural y una mayor fracción de fronteras de alto ángulo [13-15]. Aún más, Zhu et ál. [13] al analizar varios resultados experimentales obtenidos con diferentes rutas y empleando matrices con ángulos de 90° o 120° concluyen que la ruta B es la más efectiva en el refinamiento microestructural si se emplea una matriz de 90° , mientras que si se emplea una matriz de 120° la ruta A es la más efectiva. Otras rutas de procesamiento, resultantes de la combinación de estas tres no conducen a mejoras notables en el refinamiento microestructural [3].

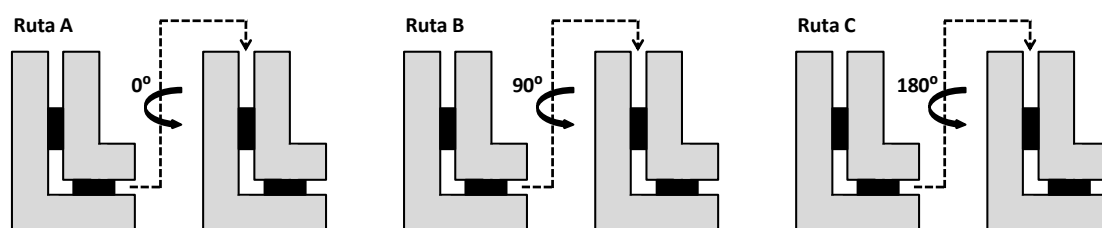


Figura 1.2 Representación esquemática de las tres rutas básicas de procesamiento ECAP: ruta A cero rotación de la muestra entre pases sucesivos, en la ruta B y C se rota 90° y 180° , respectivamente en la misma dirección.

Otro factor experimental de importancia es la temperatura de procesamiento. Se suele elevar la temperatura de procesamiento para facilitar el procesamiento de materiales duros y/o de baja ductilidad, siendo posible alcanzar una mayor cantidad de deformación sin fracturar la muestra [16]. Sin embargo, el aumento de la temperatura en muchos materiales limita el grado de refinamiento microestructural debido a que se acelera la velocidad de recuperación y se retiene una menor densidad de dislocaciones, retardando así la formación de subestructuras de dislocaciones que conducen al refinamiento microestructural [17-19]. Esto además conduce a microestructuras de granos y subgranos más equiaxiales, con una mayor densidad de fronteras de bajo ángulo [18]. Además puede producirse la nucleación de nuevos granos mediante recristalización dinámica en materiales procesados a temperatura hasta deformaciones altas [20, 21]. Por otra parte, en aleaciones precipitables elevar la temperatura puede suponer la precipitación de una segunda fase durante la deformación [16, 22], que debido a la alta densidad de dislocaciones puede ser muy homogénea. Además la precipitación durante el procesamiento puede favorecer el refinamiento y la estabilidad microestructural [17, 22].

1.1.2 Refinamiento microestructural durante el procesamiento ECAP

Los mecanismos que conducen al refinamiento microestructural mediante el procesamiento por deformación plástica severa han sido estudiados con anterioridad para un amplio rango de materiales y condiciones de procesamiento [23-27]. Actualmente se conoce que el refinamiento

microestructural en materiales con energía de defecto de apilamiento media o alta, se produce por la acumulación de dislocaciones y su recombinación en estructuras de baja energía que subdividen los granos iniciales [28].

Estudios detallados de la evolución microestructural durante el procesado ECAP [29, 30] muestran que durante las primeras etapas de deformación ($\epsilon < 1$) los granos iniciales son subdivididos por bloques de células, los cuales se encuentran delimitados por paredes densas de dislocaciones y/o microbandas. Los bloques de células son volúmenes dentro del grano inicial que deforman individualmente con menos de cinco sistemas de deslizamiento, pero que en conjunto satisfacen el criterio de Taylor [27]. Este criterio plantea la necesidad de activar simultáneamente cinco sistemas de deslizamiento independientes para mantener la continuidad en cada grano durante la deformación [31]. Esta subdivisión resulta energéticamente más favorable, ya que al existir menos sistemas de deslizamientos activos se reduce la tensión de fluencia del material. Los bloques de células están a su vez subdivididos por dislocaciones agrupadas en estructuras tipo células. Debido a que las paredes densas de dislocaciones y/o las microbandas acomodan los diferentes gradientes de deformación que se producen, estas fronteras se denominan geoméricamente necesarias [28], mientras que las fronteras de células formadas al interconectarse mutuamente las dislocaciones durante su deslizamiento se denominan fronteras de dislocaciones incidentales [28]. En la figura 1.3 se muestran dos ejemplos de la formación de dichas microestructuras en una aleación de Al-7%Si [29] después del primer pase ECAP ($\epsilon = 0,7$) a temperatura ambiente. Se observa en estas imágenes una subestructura bastante inhomogénea, de bloques de células de dislocaciones con bajas desorientaciones en sus fronteras, típica de las etapas iniciales del procesado ECAP.

Con el aumento de la deformación ($1 < \epsilon < 2$) se forman nuevos bloques de células que subdividen los iniciales, de manera que progresivamente la morfología de los bloques de células se hace alargada y su tamaño se reduce hasta acercarse al tamaño de las células de dislocaciones. En paralelo, la densidad de dislocaciones en las paredes densas aumenta y con ello su desorientación angular, de manera que después de tres o cuatro pases ECAP, estas tienen una desorientación suficiente para poder ser consideradas fronteras de granos/subgranos [29]. Es importante mencionar que las fronteras de dislocaciones geoméricamente necesarias aumentan su desorientación rápidamente con la deformación,

obteniéndose para altas deformaciones fronteras de más alto ángulo que las fronteras incidentales cuya desorientación puede ser baja incluso para altas deformaciones [29, 32].

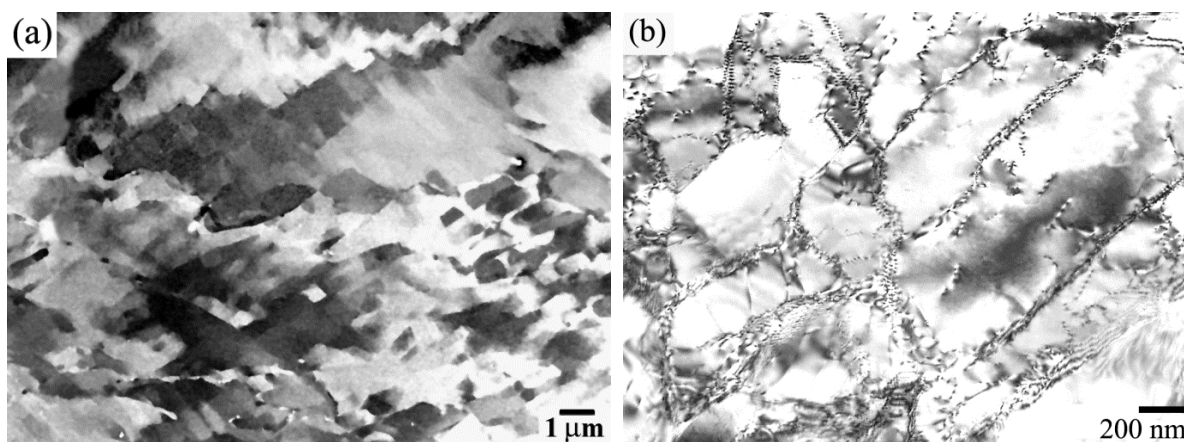


Figura 1.3 Imágenes mediante MEB (a) y MET (b) de la microestructura de una aleación de Al-7%Si después del primer pase ECAP ($\epsilon = 0,7$) a temperatura ambiente donde se observa la subestructura inhomogénea inicial y los bloques de células formados por la interacción de dislocaciones [29].

Aunque el mecanismo de refinamiento microestructural es similar para un amplio rango de materiales, el grado y velocidad de refinamiento que se alcanza durante el procesado ECAP sí que está determinado por el material procesado, además de las condiciones externas (temperatura de procesado, la cantidad de deformación inducida por pase ECAP, la velocidad de procesado, entre otros [3]).

Estudios previos [31] han demostrado que la adición de elementos aleantes puede reducir la energía de defecto de apilamiento (SFE, por sus siglas en inglés) de un material, y como consecuencia las dislocaciones estarán más dissociadas y tendrán mayor dificultad para realizar deslizamiento cruzado y/o trepado. Por este motivo los procesos de recuperación, como la aniquilación de dislocaciones se verán retardados afectando así el grado de refinamiento microestructural que se alcanza. En esta dirección Komura et ál. [33] al comparar el tamaño de grano obtenido en Al puro ($\text{SFE} \approx 200 \text{ mJ/m}^2$) y en soluciones sólidas Al-Mg ($\text{SFE} \approx 50 \text{ mJ/m}^2$), concluyen que al reducir la SFE y en consecuencia la velocidad de recuperación se favorece el refinamiento microestructural, obteniéndose granos más finos en el material aleado. Estudios equivalentes han sido realizados en Cu y aleaciones Cu-Zn [34, 35], Cu-Al [36, 37], en los cuales, de la misma manera, se llega a la conclusión de que la reducción de la SFE conduce a un mayor refinamiento microestructural.

Kapoor et ál. [38] han estudiado mediante técnicas de análisis de rayos-X como varía la energía de defecto de apilamiento de cobre puro con la adición de 1,22%Cr y 0,07%Zr

(misma concentración que la aleación estudiada en el presente trabajo). Estos estudios muestran que la SFE de Cu puro se reduce de 78 mJ/m^2 a aproximadamente 37 mJ/m^2 con la adición de estos elementos aleantes en solución sólida.

Recientemente, Mohamed [39] ha desarrollado un modelo teórico que permite predecir el tamaño de grano mínimo que se puede alcanzar mediante molienda mecánica teniendo en cuenta varios parámetros del material como la energía de defecto de apilamiento, dureza del material, energía de activación de la autodifusión, temperatura de fusión y módulo de cizalla. Para el desarrollo del modelo el autor hace una analogía entre el estado estacionario alcanzado en fluencia y el tamaño de grano mínimo alcanzado durante molienda mecánica, argumentando que ambos se alcanzan cuando existe un balance dinámico entre el endurecimiento del material causado por la generación e interacción de dislocaciones y su capacidad de recuperación, es decir, agruparse aniquilarse o reagruparse en estructuras con menos energía. Esta comparación con la fluencia de un material se debe a que en ambos casos (molienda mecánica y fluencia) los procesos de difusión son significativamente rápidos. En el caso de la fluencia, la alta temperatura introduce en el material la energía necesaria para que la difusión sea muy alta. Por su parte, la molienda mecánica que se realiza a temperatura ambiente también puede estar caracterizada por altas velocidades de difusión, debido a que se generan una alta densidad de dislocaciones y de vacantes.

Para relacionar la energía de defecto de apilamiento con el tamaño de grano mínimo alcanzado, el modelo adquiere la siguiente forma [35, 39, 40]:

$$\frac{D_{min}}{b} = A \left(\frac{\gamma}{Gb} \right)^q \quad (1.2)$$

donde D_{min} es el tamaño de grano/subgrano mínimo, b el vector de Burgers, A es una constante adimensional, γ es la energía de defecto de apilamiento, G el módulo de cizalla y q es un factor que depende de las condiciones de procesado y el mecanismo de deformación del material [37]. Según se ha demostrado [39] el modelo se ajusta bastante bien a datos experimentales publicados en materiales procesados mediante molienda mecánica. Aún más, si se considera que el modelo caracteriza la microestructura a partir de la subdivisión granular producto de la deformación plástica severa aplicada al material, es razonable esperar que los materiales procesados por otros métodos de deformación severa también se ajusten a dicho modelo. Teniendo en cuenta este aspecto, varios autores han aplicado satisfactoriamente el

modelo de Mohamed a una serie de aleaciones de Cu-Al y Al-Mg procesadas por ECAP [37, 40]. En la figura 1.4 [40] se representa en escala logarítmica los valores de tamaño de grano mínimo (normalizado) obtenidos en estas aleaciones en función de la energía de defecto de apilamiento (normalizada). Como se observa, el ajuste lineal de estos datos experimentales coincide con la relación de proporcionalidad predicha por el modelo y además permite estimar los valores correspondientes para las constantes $A = 3,03 \times 10^4$ (ordenada en el origen) y $q = 0,696$ (pendiente de la recta).

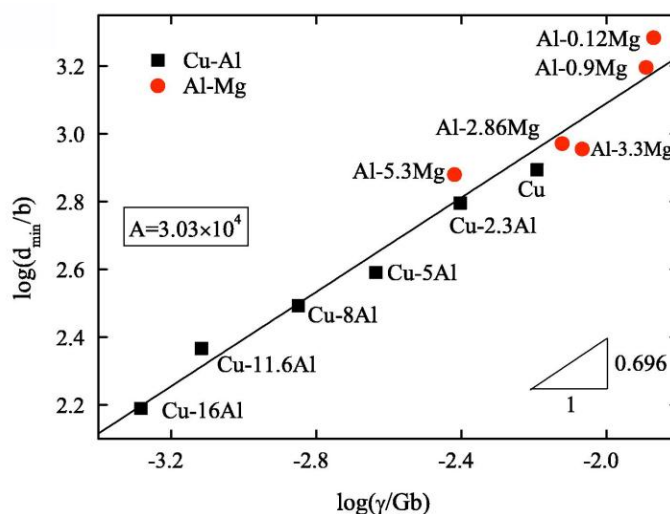


Figura 1.4 Aplicación del modelo de Mohamed [39] a una serie de aleaciones de Cu-Al y Al-Mg procesadas por ECAP [40]. Se observa que el tamaño de grano mínimo (d_{min}) es proporcional a la energía de defecto de apilamiento (γ).

1.1.3 Comportamiento mecánico de los materiales procesados por ECAP

Distintos estudios publicados en los últimos años [2, 26, 41, 42], para un amplio rango de materiales y condiciones de procesamiento han mostrado que el comportamiento de los materiales procesados por ECAP se caracteriza por una elevada resistencia mecánica que se acompaña de una pérdida de la capacidad de endurecimiento por deformación y de la ductilidad. Esta elevada resistencia mecánica se alcanza principalmente mediante el refinamiento microestructural y la alta densidad de dislocaciones que se retiene. Como se ha mencionado anteriormente con el procesamiento ECAP se alcanzan tamaños de grano y de subgranos en la escala submicrométrica [43, 44] y valores de densidad de dislocaciones del orden de $10^{13-16} /m^2$ [22, 42, 45, 46]. Estos aspectos microestructurales por otra parte son la causa de la pérdida de la capacidad de endurecimiento por deformación, ya que conducen tempranamente a inestabilidades en la deformación, y a una reducida ductilidad [47]. Aún así, al comparar materiales procesados por ECAP con otros procesados por métodos tradicionales

(laminado, trefilado, extrusión, etc.) hasta deformaciones equivalentes, se ha visto que estos últimos muestran una pérdida mayor de la ductilidad [48].

También se ha mostrado [48] que con el aumento de la cantidad de deformación severa (aumento del número de pases ECAP) se incrementa tanto el límite elástico, como la resistencia, hasta alcanzar un punto de saturación en el que procesar más el material no mejora notablemente la resistencia. Es importante mencionar que las mayores mejoras en la resistencia se obtienen durante los primeros pases ECAP ($\epsilon \sim 2$), a partir de los cuales el incremento de la resistencia es mucho más gradual [3, 48].

1.2 MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO

La resistencia mecánica de un material está determinada por la facilidad con que este deforma plásticamente, es decir por la movilidad que tengan las dislocaciones durante su deslizamiento en el proceso de deformación [31, 49]. Esto implica que toda restricción al movimiento de dislocaciones conducirá a un incremento de la resistencia del material. Algunos de los obstáculos a las dislocaciones empleados en el endurecimiento de los metales son los átomos de soluto, las fronteras de granos o subgranos, los precipitados y/o partículas de segunda fase u otras dislocaciones [31, 49]. A continuación se describen brevemente los mecanismos de endurecimiento planteados para cada uno de estos parámetros microestructurales.

1.2.1 Endurecimiento por solución sólida

En las soluciones sólidas la presencia de átomos de soluto por lo general crea distorsiones elásticas en la red de átomos del disolvente debido a la diferencia de tamaños entre ellos. Estos campos de deformaciones interactúan con los de las dislocaciones, de manera que mutuamente se ejercen fuerzas entre dislocaciones y átomos de soluto. Las interacciones tienden a disminuir la energía del sistema, por lo que se incrementa la tensión requerida para seguir moviendo la dislocación fuera del campo de deformación generado por el átomo de soluto. Esta reducción en la movilidad de las dislocaciones y el consecuente incremento de la tensión es lo que provoca el endurecimiento del material. Sin embargo, la diferencia de tamaños entre átomos de soluto y de disolvente no es la única causa del endurecimiento en las soluciones sólidas. Se conoce que las interacciones eléctricas y químicas entre átomos de soluto y del disolvente, o sus diferentes módulos elásticos suponen una restricción adicional al movimiento de las dislocaciones [31, 49, 50].

Sobre la base de la teoría de endurecimiento de soluciones sólidas propuesta por Fleischer [50, 51] se puede determinar el incremento del límite elástico en función de la concentración de átomos de soluto (c) en según [31]:

$$\Delta\sigma_{ss} = \frac{\sqrt{3c}G\varepsilon^{3/2}}{700} \quad (1.3)$$

donde G el módulo de cizalla del material y ε es el coeficiente de desajuste de la red, que se calcula según:

$$\varepsilon = \left| \frac{r_{disolvente} - r_{soluto}}{r_{disolvente}} \right| \times 100 \quad (1.4)$$

siendo r el radio de los átomos del disolvente y de soluto.

1.2.2 Endurecimiento por refinamiento de grano

Las fronteras de grano representan un obstáculo muy efectivo al movimiento de las dislocaciones, ya que al ser una zona de desajuste atómico que acomoda las diferencias de orientación cristalográfica entre granos adyacentes, se interrumpen los planos de deslizamiento. Así, durante la deformación las dislocaciones se detienen al llegar a la frontera, acumulándose e incrementando la tensión necesaria para continuar la deformación. Con la disminución del tamaño de grano aumenta la fracción de superficie de frontera por unidad de volumen, de manera que aumenta el número de obstáculos a las dislocaciones y en consecuencia la resistencia del material. En este sentido se han obtenido relaciones de proporcionalidad entre el límite elástico ($\sigma_{0,2}$) de un material y su tamaño de grano (D), del tipo [52]:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + KD^{-m} \quad (1.5)$$

donde σ_0 es la resistencia intrínseca de la matriz al movimiento de las dislocaciones y K es una constante, y el exponente m varía generalmente entre 1 y 1/2, dependiendo de la naturaleza de la subestructura [52-54]. Por ejemplo, Abson y Jonas [53] ajustaron bastante bien datos de Fe y Al en un amplio rango de tamaños de grano/subgrano, obtenidos con procesados a temperatura ambiente y alta temperatura, empleando $m = 3/4$. En algunos estudios [54, 55] cuando la distribución de partículas contribuye de manera significativa al endurecimiento se ha encontrado el mejor ajuste para $m = 1$, de lo que se deduce que las

fronteras de grano tienen una contribución al endurecimiento diferente según la distribución y tamaño de las partículas.

De estas relaciones la más conocida y empleada es la de **Hall-Petch** ($m = 1/2$) [49, 56], validada para un amplio rango de materiales y de tamaños de grano. Físicamente la relación de Hall-Petch ha sido interpretada considerando que las dislocaciones se apilan al llegar a una frontera hasta crear una concentración de tensiones lo suficientemente alta como para provocar la emisión de dislocaciones al otro lado de la frontera [49, 56]. De esta manera el comienzo de la deformación plástica en granos adyacentes estará determinada por la resistencia de la frontera, su capacidad para emitir dislocaciones y la cantidad de dislocaciones apiladas creando una concentración de tensiones [49]. Como se aprecia en la ecuación 1.5 a medida que se reduce el tamaño de grano aumenta la contribución de las fronteras de grano al endurecimiento. Esto se puede comprender teniendo en cuenta que a menor tamaño de grano, menor es la distancia media de deslizamiento de las dislocaciones por lo que la cantidad de dislocaciones que se apilan al llegar a la frontera también será menor. Esto provocará una menor concentración de tensión en la frontera por lo que será más difícil generar la deformación en el grano adyacente [49]. Sin embargo, existe poca evidencia experimental sobre la creación de apilamientos de dislocaciones durante la deformación. Por este motivo Li [7] propuso que los escalones de dislocaciones en las fronteras (*dislocation ledges*) durante la deformación actúan como fuentes de emisión de dislocaciones en el grano no deformado. Esta hipótesis ha sido modificada por Ashby [7, 57] al proponer que durante la evolución de la deformación del interior de los granos hacia las fronteras se crean dislocaciones geométricamente necesarias cerca de las fronteras de grano.

Por otra parte, la constante de Hall-Petch, K_{HP} , se ha interpretado como la resistencia de la frontera al paso de las dislocaciones, y según se ha sugerido puede ser expresada como [58]:

$$K_{HP} = 3M(\pi m_s \tau_C G b / 2\alpha)^{1/2} \quad (1.6)$$

donde M es el factor de Taylor, m_s es el factor de orientación de Sachs, τ_C es la tensión de cizalla resuelta requerida para emitir dislocaciones desde la frontera, G el módulo de cizalla, b vector de Burgers y α es un factor definido como $\alpha = 2(1 - \nu)/(2 - \nu)$, donde ν es el coeficiente de Poisson. Para el cobre y aleaciones de cobre, K_{HP} tiene un valor aproximado a 0,14 MPa/m² [59].

Se ha demostrado que el modelo de Hall-Petch no solo se puede aplicar a fronteras de grano, sino también a fronteras de subgrano [30, 49], maclas, placas de martensita y otras intercaras [60]. Con respecto a las fronteras de subgranos se ha sugerido que existe un ángulo de desorientación crítico (θ_c) a partir del cual estas fronteras pueden ser tratadas como un obstáculo impenetrable al paso de las dislocaciones, al igual que las fronteras de grano [30, 61]. Esto implica que a dicho ángulo crítico la tensión necesaria para propagar la deformación al otro lado de la frontera de dislocaciones es equivalente a la de la frontera de grano. En el caso de cobre se ha visto que este ángulo puede llegar a ser tan bajo como 2° de desorientación [30]. De esta manera el límite elástico de un material puede ser relacionado con el espaciado entre fronteras (d), sin hacer ninguna distinción entre fronteras de bajo o alto ángulo [59]:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + \frac{K'}{\sqrt{d}} \quad (1.7)$$

donde K' también representa la resistencia de las fronteras, en este caso de grano y subgrano [59].

Sobre la base del concepto de apilamiento de dislocaciones con el que se ha interpretado la ecuación de Hall-Petch, es de esperar que exista un límite para tamaños de grano/subgrano muy pequeños en el que el modelo sea aplicable. Esto es debido a la ausencia de espacio para acumular dislocaciones en el interior de los granos. En este sentido se ha publicado que la reducción del tamaño de grano hasta la escala nanométrica (~10 – 20 nm) puede conducir al fenómeno conocido como Hall-Petch inverso [7, 62], donde la continua reducción del tamaño de grano produce un ablandamiento del material. Se ha sugerido que la falta de espacio para la acumulación de dislocaciones no permite la deformación mediante deslizamiento de dislocaciones [62] dando lugar a un comportamiento mecánico diferente. Sin embargo, algunos de estos materiales nanocristalinos son procesados por métodos (electrodeposición, condensación de polvos, etc.) que introducen en el material una alta densidad de defectos (poros, impurezas) que afectan considerablemente el comportamiento mecánico, imposibilitando así hallar con exactitud una dependencia directa entre la resistencia y el tamaño de grano [7].

1.2.3 Endurecimiento por precipitación

Las partículas de segunda fase dispersadas en la matriz del material pueden contribuir notablemente al endurecimiento, incluso si su fracción en volumen es baja [31, 49]. Como se ha mencionado el endurecimiento se produce por la restricción del movimiento de las dislocaciones, por lo que el grado de endurecimiento estará influenciado por factores como el tamaño y forma de la partícula, la distancia entre ellas, la naturaleza de la intercara partícula-matriz y la dureza de dichas partículas. Usualmente cuando las partículas se producen a partir de la descomposición de una solución sólida supersaturada, poseen una intercara que inicialmente es coherente con la matriz y a medida que las partículas van creciendo estas van perdiendo la coherencia con la matriz y la intercara se vuelve incoherente [31]. Cuando las partículas son pequeñas y coherentes con la matriz tienden a ser cizalladas por las dislocaciones, elevando así la tensión necesaria para mover las dislocaciones [63]. En cambio, cuando las partículas son más grandes y no coherentes con la matriz, se convierten en barreras impenetrables, que las dislocaciones solo pueden contornear con cambios considerables en su curvatura, incrementándose aún más con este mecanismo la tensión necesaria para mover a las dislocaciones [63]. Sin embargo, esto no implica que partículas más grandes invariablemente conduzcan a un mayor endurecimiento, ya que para una fracción en volumen constante de partículas, el crecimiento de las mismas conduce a un aumento de la distancia interparticular.

Para analizar el endurecimiento producido por partículas cizallables se puede emplear la relación presentada por Nembach [64]:

$$\Delta\sigma_{ppdo} = M\beta[G|\varepsilon|]^{3/2} \left[f_V r \left(\frac{b}{2S} \right) \right]^{1/2} \quad (1.8)$$

donde M es el factor de Taylor, β es una constante, G es el módulo de cizalla, ε es el factor de desajuste de la red, f_V y r son la fracción en volumen y el radio de las partículas, respectivamente, b es el vector de Burgers y S es la tensión de línea de dislocación.

Para las partículas más grandes e incoherentes con la matriz, que no pueden ser cizalladas se debe utilizar el modelo de Orowan-Ashby [54]:

$$\Delta\sigma_{ppdo} = \frac{2,2MGb}{4\pi(\lambda - \phi)} \ln \frac{\phi}{2b} \quad (1.9)$$

donde M , G , b tienen el mismo significado descrito anteriormente, ϕ es el tamaño medio de las partículas y λ su espaciado, que se calcula a partir del tamaño y la fracción en volumen de precipitados ($\lambda = \phi / \sqrt{f_V}$). Es importante aclarar que la ecuación 1.9 tiene en cuenta la contribución al endurecimiento debido tanto a las interacciones de dislocaciones de cuña, como las helicoidales con los precipitados.

Cuando las partículas son nanométricas es bastante difícil comprobar si las partículas son cizalladas o contorneadas, así como el tamaño límite en el que el mecanismo cambia y será necesario aplicar ambos modelos para conocer la tensión mínima necesaria para que las dislocaciones superen los precipitados durante su deslizamiento.

1.2.4 Endurecimiento por deformación

Durante la deformación de un material la densidad de dislocaciones aumenta por lo que la distancia media entre dislocaciones disminuye, aumentando así la probabilidad de que interactúen entre sí. Como promedio se ha visto [31, 49] que la interacción dislocación-dislocación es repulsiva, por lo que el movimiento de cada una se verá obstaculizado en gran medida por la presencia de otras dislocaciones. De esta manera, con el aumento de la cantidad de deformación y en consecuencia de la densidad de dislocaciones, la tensión necesaria para deformar un material aumentará. Este incremento de la tensión de fluencia del material es lo que se conoce como endurecimiento por deformación [31, 49]. No todas las interacciones entre dislocaciones contribuyen de la misma manera al incremento de la tensión de fluencia. Así las dislocaciones que se mueven en el mismo sistema de deslizamiento o en sistemas paralelos, interactúan de manera débil y pueden ser consideradas como obstáculos débiles que contribuyen poco al endurecimiento [31, 49]. A diferencia de esto, las intersecciones que se producen entre dislocaciones cuando existen varios sistemas de deslizamiento pueden anclar las dislocaciones completamente y contribuir notablemente al endurecimiento del material [31, 49].

De manera cuantitativa el modelo de Taylor [49] permite relacionar la densidad de dislocaciones (ρ) con el incremento de la resistencia del material, según:

$$\Delta\sigma_\rho = \alpha M G b \sqrt{\rho} \quad (1.10)$$

donde α es una constante cuyo valor es aproximadamente 0,4 [49], y M , G , b , tienen el mismo significado descrito anteriormente.

1.3 ALEACIONES Cu-Cr-Zr

Las aleaciones de cobre endurecibles por precipitación (entre ellas las aleaciones Cu-Cr-Zr) representan un grupo de materiales altamente demandados industrialmente en aquellos campos que requieran una buena combinación de resistencia mecánica y conductividad eléctrica o térmica. Actualmente se emplean como cables de contacto de los ferrocarriles eléctricos [65], como marcos de conexión (*lead frames*) en circuitos impresos [66], en intercambiadores de calor [67] y en electrodos para soldadura por punto [67]. Además, con la construcción del Reactor Experimental Termonuclear Internacional (ITER, por sus siglas en inglés) las aleaciones de Cu-Cr-Zr se encuentran bajo estudio [68-70] para ser empleadas en la fabricación de algunos de sus componentes [71, 72].

La alta resistencia mecánica de las aleaciones Cu-Cr (en comparación con cobre puro) se obtiene mediante tratamientos térmicos que dan lugar a la precipitación de una gran densidad de nano-precipitados de Cr [54, 73-75], mientras que la alta conductividad se debe a la baja solubilidad del Cr en la matriz de Cu [73, 76, 77]. La máxima solubilidad de Cr en el Cu, según el diagrama de equilibrio [78] es de aproximadamente de un 0,89 % at. a 1077°C. Por otra parte, se ha comprobado que la adición de Zr en pequeñas cantidades mejora aun más la resistencia mecánica de las aleaciones Cu-Cr, tanto a temperatura ambiente [79], como a alta temperatura [77]. Varios autores [77, 79, 80] han publicado además que promueve una distribución más homogénea de los precipitados y forma una fase intermetálica Cu-Zr, que contribuye aún más al endurecimiento por precipitación. Todo esto, cabe decir, sin afectar considerablemente la conductividad eléctrica o térmica, debido a su también baja solubilidad en Cu, que es de 0,119 % at. a 972°C [78].

En las aleaciones de Cu-Cr-Zr el máximo endurecimiento por precipitación se obtiene mediante la combinación de tratamientos térmicos de solubilización y de envejecimiento. El objetivo de los tratamientos térmicos de solubilización es obtener una solución sólida supersaturada, capaz de precipitar el exceso de soluto con tratamientos térmicos posteriores de envejecimiento a menor temperatura. Típicamente la solubilización se realiza a temperaturas que varían entre 920°C – 1050°C, por períodos de 1 a 3 horas y posterior templado en agua [70, 77, 81]; mientras que los tratamientos de envejecimiento que conducen a la descomposición de la solución sólida supersaturada se realizan entre 425°C y 550°C [70, 77, 81]. Con estos tratamientos térmicos se obtienen precipitados de tamaño nanométrico que se

forman a partir de la descomposición de la solución sólida supersaturada. Además existen partículas grandes de tamaño superior a la micra que se producen por engrosamiento de partículas existentes en la aleación durante el tratamiento de solubilización a 980°C. Por su importancia en las propiedades mecánicas, la estructura, composición y forma de los precipitados nanométricos ha sido estudiada ampliamente en los últimos años. Se ha publicado [73, 82] que los precipitados de Cr inicialmente nuclean como una fase metaestable c.c.c. (cúbica centrada en las caras) coherente con la matriz c.c.c. de Cu, y que durante su crecimiento se transforma en la fase de equilibrio con estructura c.c. (cúbica centrada en el cuerpo). Se ha visto además [73, 82] que cuando tienen la estructura c.c. estable pueden tener dos relaciones de orientación cristalográfica con la matriz c.c.c. de cobre, la conocida como Nishiyama-Wassermann (NW-OR) y la Kurdjumov-Sachs (KS-OR). Recientemente se ha sugerido [73] que estas relaciones de orientación cristalográfica condicionan el crecimiento de los precipitados, de manera que aquellos que tienen una NW-OR tienden a crecer con forma de elipsoide, los KS-OR con forma de plato, y los coherentes, tienden a crecer esféricamente porque el desajuste con la matriz es igual en todas las direcciones. Con respecto a la fase Cu-Zr, se ha sugerido [83] que es el resultado de la descomposición de una fase intermetálica compleja (fase Heusler) con una supuesta composición de $\text{CrCu}_2(\text{Zr})$. En este sentido los criterios de diferentes autores no son unánimes, llegando incluso a publicarse diferentes estequiometrias para dicha fase: Cu_3Zr [83], Cu_4Zr [83, 84], Cu_5Zr [85], Cu_9Zr_2 [86].

1.3.1 Aleaciones de Cu-Cr y Cu-Cr-Zr procesadas por métodos de deformación severa

Las aleaciones de Cu-Cr-Zr son excelentes candidatas para ser procesadas por métodos de deformación severa debido a su buena ductilidad y su elevada capacidad de endurecimiento por deformación y por precipitación. Al ser una aleación muy dúctil (40% de ductilidad en el estado solubilizado) puede ser procesada por ECAP a temperatura ambiente [32, 41] hasta un alto grado de deformación, permitiendo alcanzar un refinamiento microestructural importante. Además, la combinación del procesado con tratamientos térmicos de envejecimiento permitirá alcanzar un incremento adicional de la resistencia por el efecto de endurecimiento de la precipitación [32, 41, 87]. Aún más, si estos tratamientos son realizados después del procesado es posible incluso recuperar parcialmente la ductilidad [32, 41]. Vinogradov et ál. [41] confirmaron que en una aleación de Cu-Cr-Zr procesada hasta 12 pases a temperatura ambiente se incrementó la microdureza en 130 kgf/mm^2 con respecto al estado solubilizado de

la aleación y un incremento adicional de otros 60 kgf/mm² con recocidos posteriores al procesado. En este estudio se observó además, en los materiales procesados y recocidos posteriormente, un buen comportamiento a fatiga aparejado a una buena conductividad eléctrica (80 %IACS).

Otros autores han procesado estas aleaciones por otros métodos de deformación severa. Takata et ál. [87] mediante Laminación Severa Acumulativa a temperatura ambiente de una aleación Cu-Cr-Zr y un recocido posterior lograron elevar el límite elástico hasta 608 MPa manteniendo una ductilidad de casi el 15%.

Sin embargo, el estudio de este tipo de aleaciones se limita a condiciones de procesado a temperatura ambiente. Resulta de interés ampliar el marco de estudio a procesados a alta temperatura y comparar con los resultados previos. Elevar la temperatura de procesado podría conducir a mejoras en la ductilidad, ya que se eleva la velocidad de recuperación de las dislocaciones. Además, si la aleación es procesada a alta temperatura en estado solubilizado se podría inducir la precipitación durante el procesado. Ganar en comprensión en estos aspectos ayudará considerablemente en la de optimización de las propiedades mecánicas de este tipo de aleaciones.

1.4 MEDIDAS DE PODER TERMOELÉCTRICO DE METALES Y SUS APLICACIONES

La alta concentración de defectos que se retiene durante el procesado ECAP aleja el sistema de su estado de equilibrio y se convierte en la fuerza motora de diversos cambios microestructurales, favoreciendo, por ejemplo, la segregación de átomos de soluto a fronteras de grano o su aglomeración [88] o la disolución de partículas de segunda fase [32, 44]. En este sentido se ha visto que la técnica de Poder Termoeléctrico (PTE) es idónea para estudiar algunos de estos aspectos, por lo que se ha utilizado para complementar el estudio microestructural en el presente estudio.

La técnica de Poder Termoeléctrico se ha estado empleando en la caracterización de metales y aleaciones metálicas durante casi 80 años, aunque más intensamente en los últimos 30 años, a partir de los estudios de Pelletier y Borrelly [89-92]. Tal y como su nombre indica, la técnica se basa en las propiedades termoeléctricas de los metales, las cuales son muy sensibles a la presencia de defectos microestructurales, como átomos de soluto, dislocaciones o vacantes

[93, 94]. Por esta razón las medidas de poder termoeléctrico permiten caracterizar de manera precisa la evolución de la microestructura.

1.4.1 Efecto de los defectos microestructurales en el PTE de los metales

Antes de repasar los estudios más relevantes realizados en cobre puro y sus aleaciones, es interesante primero comprender por qué se ve afectado el poder termoeléctrico de un metal por los distintos defectos microestructurales. En este sentido en esta sección se tratan brevemente algunos aspectos sobre las distintas interacciones de los electrones que dan lugar a la variación del PTE.

El poder termoeléctrico absoluto de un metal (S) está determinado por la suma de dos contribuciones: la componente de difusión (S_D), asociada con la dispersión de los electrones de conducción y que varía linealmente con la temperatura; y la segunda, conocida como componente de la red cristalina (S_G), que se debe a la interacción entre fonones y electrones [93, 95]:

$$S = S_D + S_G \quad (1.11)$$

La componente de difusión se conoce que es negativa para los electrones y positiva para los huecos, mientras que el signo de la componente de la red cristalina dependerá del tipo de interacción fonón-electrón, lo que está determinado por la forma de la superficie de Fermi [95]. De manera cualitativa se puede afirmar que la contribución de S_G es máxima cuando los electrones son los principales centros de dispersión de los fonones, pero el aumento de la frecuencia de cualquier otro tipo de dispersión de los fonones (dispersión en impurezas, defectos cristalinos u otros fonones) conduce a una variación de S_G [95]. En metales aleados o con impurezas, la probabilidad de dispersión directa de los fonones en las impurezas es proporcional a su concentración, por lo que se ha demostrado que su presencia siempre disminuye el PTE [95]. De esta manera se comprende que la presencia de impurezas (o defectos cristalinos) alteran el PTE absoluto de un metal, según su concentración y la manera en que modifican la superficie de Fermi [96-98].

1.4.2 Aplicaciones del PTE al estudio de Cu y sus aleaciones

A pesar de que la densidad de los distintos defectos microestructurales es considerablemente alta después de la deformación severa, según Borrelly et ál. [89] la interacción entre estos es

despreciable, en cuanto a variación del PTE se refiere, por lo que se puede asumir como una buena aproximación que las distintas contribuciones de los defectos son aditivas (de manera similar a la regla de Matthiesen para la resistividad eléctrica), por lo que se tiene que el PTE absoluto (S) de un metal será [89, 93]:

$$S = S_0 + \Delta S_{at.solute} + \Delta S_{dislocaciones} + \Delta S_{precipitados} \quad (1.12)$$

donde S_0 es el PTE absoluto del material de referencia empleado en las medidas, y el resto de los términos las contribuciones al PTE de los átomos de soluto, las dislocaciones y los precipitados, respectivamente. En el presente estudio además se tendrá en cuenta la contribución de las vacantes ($\Delta S_{vacantes}$), considerando que su densidad es muy alta después del procesado ECAP [46].

El efecto de los distintos defectos cristalinos en el PTE no puede ser extrapolado de un material a otro, ya que la superficie de Fermi es diferente para cada material. Por este motivo, esta sección se centra en los estudios de PTE realizados en cobre puro y aleaciones de cobre, donde se determina el modo en que los distintos defectos afectan el PTE.

– Efecto de los átomos de soluto de Cr y de Zr en el PTE de la aleación

La manera en que los átomos de soluto inducen una variación en el PTE, al modificar las propiedades electrónicas del material, ha sido estudiada teóricamente [89, 95, 96] y experimentalmente [89-91] de manera extensa. Teóricamente la ley de Gorter-Nordheim estima la contribución al PTE de los átomos de soluto, a partir de su concentración y resistividad, según:

$$\rho(S - S_0) = \sum_i \rho_i S_i = \sum_i \alpha_i C_i S_i \quad (1.13)$$

donde $\rho = \rho_0 + \sum \rho_i$ es la resistividad del material estudiado (según la regla de Mathiessen), ρ_0 es la resistividad del material puro, $\rho_i = \alpha_i C_i$ es el incremento en resistividad debido a la presencia de átomos de soluto i , con una resistividad específica α_i y una concentración C_i , mientras que S_i es el PTE específico del elemento de soluto i . El resto de los términos han sido definidos anteriormente.

Varios análisis teóricos, como el de Belashchenko et ál. [95] demuestran que incluso la presencia de una baja concentración de impurezas o átomos de soluto, produce interacciones

inelásticas entre los electrones y las impurezas/átomos de soluto capaces de afectar negativamente el PTE absoluto del metal.

Pelletier y Borrelly et ál. [89-92] realizaron un amplio estudio de aleaciones binarias de base Cu, donde determinaron con precisión la variación del PTE con el contenido de elementos aleantes, demostrando efectivamente que los átomos de soluto disminuyen el PTE en proporción a su concentración. Además se observó que átomos de Cr en solución tienen un mayor efecto en el PTE que los átomos de Zr [90, 91, 99].

La técnica también es sensible, aunque no de la misma manera, a otros dos procesos relacionados con el contenido de elementos aleantes: (1) la segregación de los átomos de soluto [92, 100], que da lugar a ordenamientos de corto alcance o aglomerados y (2) la presencia de elementos aleantes como precipitados [89, 93].

Vigier et ál. [92, 100] demostraron, a partir del estudio de varias aleaciones binarias de base Cu, que el ordenamiento de corto alcance o la aglomeración de átomos de soluto induce una variación del PTE, que en los casos estudiados es proporcional a la variación de resistividad. En estos estudios se contrastaron algunos análisis teóricos con resultados experimentales y se concluyó, que aunque la sensibilidad de la técnica de PTE es mucho mayor a los cambios de contenido de átomos de soluto que a al reordenamiento de estos, ambos procesos pueden ser estudiados de manera precisa. En este aspecto los autores [100] destacan la ventaja de emplear la técnica de PTE para el estudio de ordenamientos de corto alcance, de aleaciones con factores de dispersión similares entre los átomos de soluto y los del disolvente, con respecto a técnicas como la difracción de rayos-X o de neutrones.

En cuanto a los precipitados, Perez et ál. [93] plantean que su efecto en el PTE de manera general puede ser despreciable y solo cuando son coherentes con la matriz o su fracción en volumen es alta (>10%) pueden inducir variaciones sensibles en el PTE, cuyo signo y magnitud afirma que es difícil de predecir. Borrelly et ál. [89] además sugieren, que la forma de los precipitados también determina su efecto en el PTE, siendo despreciable en el caso de precipitados esféricos (o casi esféricos) y notable cuando los precipitados son alargados y paralelos a las isothermas.

– Efecto de la deformación en el PTE de la aleación

Numerosos estudios confirman que el PTE de un metal o una aleación se ve afectado por la cantidad de deformación plástica a la que es sometido, aunque de manera disímil de una material a otro. Borrelly et ál. [89] han demostrado experimentalmente que al deformar cobre puro o aleaciones de base cobre el PTE aumenta. En estos estudios los autores determinan que el PTE varía casi linealmente con la cantidad de deformación severa mediante laminado en frío. Aproximadamente una deformación equivalente de 1, incrementa el PTE en 40 nV / K. Es importante destacar que Borrelly et ál. [89] atribuyen el efecto de la deformación en el PTE al incremento de la densidad de dislocaciones, sin incluir en el análisis como pueden afectar las vacantes o las fronteras de grano que también se generan con la deformación.

Por otra parte, Thakoor et ál. [98] en trabajos con películas delgadas de cobre estudiaron el efecto por separado de las dislocaciones y las vacantes en el PTE. En estos estudios los autores concluyen en que la variación del PTE por la presencia de defectos cristalinos está determinada por las distorsiones que estos causan en varios puntos de la superficie de Fermi [97], sugiriendo que las dislocaciones aumentan el PTE, mientras que las vacantes [97] lo disminuyen. Sobre la base de algunos resultados experimentales Blatt [101] dedujo el efecto de las vacantes en Cu, determinando que 1% atómico de vacantes disminuye en - 500 nV / K el PTE del material. Según confirman otros autores [97, 98] esta relación se ajusta bastante bien a los resultados experimentales.

Sobre la base de todos estos aspectos, en el presente estudio se ha utilizado la técnica de Poder Termoeléctrico para obtener información sobre la posible variación del contenido de átomos de soluto en solución, la precipitación y el efecto de las dislocaciones y vacantes generadas durante el procesado ECAP.

1.5 REFERENCIAS

1. Bridgman, P.W., *Studies in large plastic flow and fracture: with special emphasis on the effects of hydrostatic pressure*. 1st ed. Metallurgy and metallurgical engineering series. 1952, McGraw-Hill, New York, USA. p. 362.
2. Valiev, R.Z., Islamgaliev, R.K., and Alexandrov, I.V., *Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation*. Progress in Materials Science, **45** (2000) 103-189.
3. Valiev, R.Z. and Langdon, T.G., *Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement*. Progress in Materials Science, **51** (2006) 881-981.
4. Segal, V.M., *Materials processing by simple shear*. Materials Science and Engineering: A, **197** (1995) 157-164.
5. Valiev, R.Z., *Approach to nanostructured solids through the studies of submicron grained polycrystals*. Nanostructured Materials, **6** (1995) 73-82.
6. Valiev, R.Z., Sabirov, I., Zhilyaev, A.P., and Langdon, T.G., *Bulk Nanostructured Metals for Innovative Applications*. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, **64** (2012) 1134-1142.
7. Morris, D.G., *Strengthening mechanisms in nanocrystalline metals* in *Nanostructured metals and alloys*, Whang, S.H., Editor. 2011, Woodhead Publishers: Cambridge, UK. p. 299-325.
8. Segal, V.M., *Engineering and commercialization of equal channel angular extrusion (ECAE)*. Materials Science and Engineering: A, **386** (2004) 269-276.
9. Segal, V.M., *Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation*. Materials Science and Engineering: A, **271** (1999) 322-333.
10. Kim, H.S., *Finite element analysis of equal channel angular pressing using a round corner die*. Materials Science and Engineering: A, **315** (2001) 122-128.
11. Iwahashi, Y., Wang, J., Horita, Z., Nemoto, M., and Langdon, T.G., *Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials*. Scripta Materialia, **35** (1996) 143-146.
12. Furukawa, M., Iwahashi, Y., Horita, Z., Nemoto, M., and Langdon, T.G., *The shearing characteristics associated with equal-channel angular pressing*. Materials Science and Engineering: A, **257** (1998) 328-332.
13. Zhu, Y.T. and Lowe, T.C., *Observations and issues on mechanisms of grain refinement during ECAP process*. Materials Science and Engineering: A, **291** (2000) 46-53.
14. Iwahashi, Y., Horita, Z., Nemoto, M., and Langdon, T.G., *The process of grain refinement in equal-channel angular pressing*. Acta Materialia, **46** (1998) 3317-3331.

15. Iwahashi, Y., Horita, Z., Nemoto, M., and Langdon, T.G., *An investigation of microstructural evolution during equal-channel angular pressing*. Acta Materialia, **45** (1997) 4733-4741.
16. Muñoz-Morris, M.A. and Morris, D.G., *Microstructure control during severe plastic deformation of Al-Cu-Li and the influence on strength and ductility*. Materials Science and Engineering: A, **528** (2011) 3445-3454.
17. Gutierrez-Urrutia, I., Muñoz-Morris, M.A., Puertas, I., Luis, C., and Morris, D.G., *Influence of processing temperature and die angle on the grain microstructure produced by severe deformation of an Al-7% Si alloy*. Materials Science and Engineering: A, **475** (2008) 268-278.
18. Goloborodko, A., Sitdikov, O., Kaibyshev, R., Miura, H., and Sakai, T., *Effect of pressing temperature on fine-grained structure formation in 7475 aluminum alloy during ECAP*. Materials Science and Engineering: A, **381** (2004) 121-128.
19. Mazurina, I., Sakai, T., Miura, H., Sitdikov, O., and Kaibyshev, R., *Effect of deformation temperature on microstructure evolution in aluminum alloy 2219 during hot ECAP*. Materials Science and Engineering: A, **486** (2008) 662-671.
20. Sitdikov, O., Sakai, T., Avtokratova, E., Kaibyshev, R., Kimura, Y., and Tsuzaki, K., *Grain refinement in a commercial Al-Mg-Sc alloy under hot ECAP conditions*. Materials Science and Engineering: A, **444** (2007) 18-30.
21. Sitdikov, O., Sakai, T., Avtokratova, E., Kaibyshev, R., Tsuzaki, K., and Watanabe, Y., *Microstructural evolution in a commercial Al-Mg-Sc alloy during ECAP at 300°C*. Materials Science Forum, **558-559** (2007) 569-574.
22. Muñoz-Morris, M.A. and Morris, D.G., *Severe plastic deformation processing of Al-Cu-Li alloy for enhancing strength while maintaining ductility*. Scripta Materialia, **63** (2010) 304-307.
23. Bay, B., Hansen, N., Hughes, D.A., and Kuhlmann-Wilsdorf, D., *Overview no. 96: evolution of f.c.c. deformation structures in polycrystalline Al*. Acta Metallurgica et Materialia, **40** (1992) 205-219.
24. Hansen, N., Huang, X., and Hughes, D.A., *Microstructural evolution and hardening parameters*. Materials Science and Engineering: A, **317** (2001) 3-11.
25. Hansen, N. and Kuhlmann-Wilsdorf, D., *Low energy dislocation structures due to unidirectional deformation at low temperatures*. Materials Science and Engineering, **81** (1986) 141-161.
26. Langdon, T.G., *The principles of grain refinement in equal-channel angular pressing*. Materials Science and Engineering: A, **462** (2007) 3-11.
27. Prangnell, P.B., Bowen, J.R., and Gholinia, A. *Proceedings of the 22nd Riso International Symposium on Materials Science*. 2001. Roskilde, Dinamarca: Riso National Laboratory. 105-126.
28. Hughes, D.A. and Hansen, N., *High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms*. Acta Materialia, **45** (1997) 3871-3886.

29. Gutierrez-Urrutia, I., Muñoz-Morris, M.A., and Morris, D.G., *Contribution of microstructural parameters to strengthening in an ultrafine-grained Al–7% Si alloy processed by severe deformation*. Acta Materialia, **55** (2007) 1319-1330.
30. Hansen, N., Mehl, R., and Medallist, A., *New discoveries in deformed metals*. Metallurgical and Materials Transactions A, **32** (2001) 2917-2935.
31. Honeycombe, R.W.K., *The plastic deformation of metals*. 1st ed. 1968, Edward Arnold Ltd. London, Great Britain. p. 475.
32. Valdés León, K., Muñoz-Morris, M.A., and Morris, D.G., *Optimisation of strength and ductility of Cu–Cr–Zr by combining severe plastic deformation and precipitation*. Materials Science and Engineering: A, **536** (2012) 181-189.
33. Komura, S., Horita, Z., Nemoto, M., and Langdon, T.G., *Influence of stacking fault energy on microstructural development in equal-channel angular pressing*. Journal of Materials Research, **14** (1999) 4044-4050.
34. Zhao, Y.H., Zhu, Y.T., Liao, X.Z., Horita, Z., and Langdon, T.G., *Influence of stacking fault energy on the minimum grain size achieved in severe plastic deformation*. Materials Science and Engineering: A, **463** (2007) 22-26.
35. Zhao, Y.H., Liao, X.Z., Zhu, Y.T., Horita, Z., and Langdon, T.G., *Influence of stacking fault energy on nanostructure formation under high pressure torsion*. Materials Science and Engineering: A, **410–411** (2005) 188-193.
36. San, X.-y., Liang, X.-g., Cheng, L.-p., Shen, L., and Zhu, X.-k., *Effect of stacking fault energy on mechanical properties of ultrafine-grain Cu and Cu–Al alloy processed by cold-rolling*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, **22** (2012) 819-824.
37. Huang, C.X., Hu, W., Yang, G., Zhang, Z.F., Wu, S.D., Wang, Q.Y., and Gottstein, G., *The effect of stacking fault energy on equilibrium grain size and tensile properties of nanostructured copper and copper–aluminum alloys processed by equal channel angular pressing*. Materials Science and Engineering: A, **556** (2012) 638-647.
38. Kapoor, K., Lahiri, D., Batra, I.S., Rao, S.V.R., and Sanyal, T., *X-ray diffraction line profile analysis for defect study in Cu-1wt.%Cr-0.1wt.%Zr alloy*. Materials Characterization, **54** (2005) 131-140.
39. Mohamed, F.A., *A dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling*. Acta Materialia, **51** (2003) 4107-4119.
40. Lu, S., Hu, Q.-M., Delczeg-Czirjak, E.K., Johansson, B., and Vitos, L., *Determining the minimum grain size in severe plastic deformation process via first-principles calculations*. Acta Materialia, **60** (2012) 4506-4513.
41. Vinogradov, A., Patlan, V., Suzuki, Y., Kitagawa, K., and Kopylov, V.I., *Structure and properties of ultra-fine grain Cu–Cr–Zr alloy produced by equal-channel angular pressing*. Acta Materialia, **50** (2002) 1639-1651.

42. Dalla Torre, F., Lapovok, R., Sandlin, J., Thomson, P.F., Davies, C.H.J., and Pereloma, E.V., *Microstructures and properties of copper processed by equal channel angular extrusion for 1–16 passes*. Acta Materialia, **52** (2004) 4819-4832.
43. Xu, C.Z., Wang, Q.J., Zheng, M.S., Zhu, J.W., Li, J.D., Huang, M.Q., Jia, Q.M., and Du, Z.Z., *Microstructure and properties of ultra-fine grain Cu–Cr alloy prepared by equal-channel angular pressing*. Materials Science and Engineering: A, **459** (2007) 303-308.
44. Gutierrez-Urrutia, I., Muñoz-Morris, M.A., and Morris, D.G., *The effect of coarse second-phase particles and fine precipitates on microstructure refinement and mechanical properties of severely deformed Al alloy*. Materials Science and Engineering: A, **394** (2005) 399-410.
45. Li, X.F., Dong, A.P., Wang, L.T., Yu, Z., and Meng, L., *The stored energy in processed Cu–0.4wt.%Cr–0.12wt.%Zr–0.02wt.%Si–0.05wt.%Mg*. Journal of Alloys and Compounds, **509** (2011) 4670-4675.
46. Schafler, E., Steiner, G., Korznikova, E., Kerber, M., and Zehetbauer, M.J., *Lattice defect investigation of ECAP-Cu by means of X-ray line profile analysis, calorimetry and electrical resistometry*. Materials Science and Engineering: A, **410–411** (2005) 169-173.
47. Wang, Y., Chen, M., Zhou, F., and Ma, E., *High tensile ductility in a nanostructured metal*. Nature, **419** (2002) 912-915.
48. Zhu, Y. and Langdon, T., *The fundamentals of nanostructured materials processed by severe plastic deformation*. JOM, **56** (2004) 58-63.
49. Courtney, T.H., *Mechanical Behavior of Materials*. 2nd ed. 2000, McGraw-Hill, Boston, USA. p. 733.
50. Fleischer, R.L., *Substitutional solution hardening*. Acta Metallurgica, **11** (1963) 203-209.
51. Fleischer, R.L., *Substitutional solution hardening of copper*. Acta Metallurgica, **14** (1966) 1867-1868.
52. Gil Sevillano, J., van Houtte, P., and Aernoudt, E., *Large strain work hardening and textures*. Progress in Materials Science, **25** (1980) 69-412.
53. Abson, D.J. and Jonas, J.J., *The Hall-Petch relation and high-temperature subgrains*. Metal Science Journal, **4** (1970) 24-28.
54. Morris, M.A. and Morris, D.G., *Microstructural refinement and associated strength of copper alloys obtained by mechanical alloying*. Materials Science and Engineering: A, **111** (1989) 115-127.
55. Morris, D.G. and Morris, M.A., *Microstructure and strength of nanocrystalline copper alloy prepared by mechanical alloying*. Acta Metallurgica et Materialia, **39** (1991) 1763-1770.

56. Hall, E.O., *The deformation and ageing of Mild Steel: III Discussion of Results*. Proceedings of the Physical Society London B, **64** (1951) 747-753.
57. Fleck, N.A., Muller, G.M., Ashby, M.F., and Hutchinson, J.W., *Strain gradient plasticity: Theory and experiment*. Acta Metallurgica et Materialia, **42** (1994) 475-487.
58. Wu, D., Zhang, J., Huang, J.C., Bei, H., and Nieh, T.G., *Grain-boundary strengthening in nanocrystalline chromium and the Hall–Petch coefficient of body-centered cubic metals*. Scripta Materialia, **68** (2013) 118-121.
59. Hansen, N., *Hall–Petch relation and boundary strengthening*. Scripta Materialia, **51** (2004) 801-806.
60. Dieter, G.E., *Mechanical Metallurgy*. SI Metric ed. 1988, McGraw-Hill Book Co., London, Great Britain. p. 766.
61. Hansen, N., *Boundary strengthening in undeformed and deformed polycrystals*. Materials Science and Engineering: A, **409** (2005) 39-45.
62. Nastasi, M., Parkin, D.M., and Gleiter, H., eds. *Mechanical properties and deformation behavior of materials having Ultra-fine microstructures*. 1st ed. Vol. 233. 1993, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands. p. 250.
63. Gladman, T., *Precipitation hardening in metals*. Materials Science and Technology, **15** (1999) 30-36.
64. Büttner, N., Fusenig, K.D., and Nembach, E., *On the additivity of precipitation and solid solution hardening in under-and over-aged single crystals of (CuAu)-Co*. Acta Metallurgica, **35** (1987) 845-854.
65. Liu, Q., Zhang, X., Ge, Y., Wang, J., and Cui, J.-Z., *Effect of processing and heat treatment on behavior of Cu-Cr-Zr alloys to railway contact wire*. Metallurgical and Materials Transactions A, **37** (2006) 3233-3238.
66. Su, J., Liu, P., Dong, Q., and Li, H., *Optimization of thermomechanical processes in Cu–Cr–Zr lead frame alloy using neural networks and genetic algorithms*. Science in China Series E Engineering & Materials Science, **48** (2005) 510-520.
67. ASM-International, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. Vol. 2. 1992 Materials Park, Ohio, USA. p. 3470.
68. Hatakeyama, M., Toyama, T., Yang, J., Nagai, Y., Hasegawa, M., Ohkubo, T., Eldrup, M., and Singh, B.N., *3D-AP and positron annihilation study of precipitation behavior in Cu–Cr–Zr alloy*. Journal of Nuclear Materials, **386–388** (2009) 852-855.
69. Butterworth, G.J. and Forty, C.B.A., *A survey of the properties of copper alloys for use as fusion reactor materials*. Journal of Nuclear Materials, **189** (1992) 237-276.
70. Kalinin, G.M., Ivanov, A.D., Obushev, A.N., Rodchenkov, B.S., Rodin, M.E., and Strebkov, Y.S., *Ageing effect on the properties of CuCrZr alloy used for the ITER HHF components*. Journal of Nuclear Materials, **367–370, Part B** (2007) 920-924.

71. Barabash, V., Peacock, A., Fabritsiev, S., Kalinin, G., Zinkle, S., Rowcliffe, A., Rensman, J.W., Tavassoli, A.A., Marmy, P., Karditsas, P.J., Gillemot, F., and Akiba, M., *Materials challenges for ITER – Current status and future activities*. Journal of Nuclear Materials, **367–370, Part A** (2007) 21-32.
72. Kalinin, G., Barabash, V., Cardella, A., Dietz, J., Ioki, K., Matera, R., Santoro, R.T., and Tivey, R., *Assessment and selection of materials for ITER in-vessel components*. Journal of Nuclear Materials, **283–287, Part 1** (2000) 10-19.
73. Chbihi, A., Sauvage, X., and Blavette, D., *Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper*. Acta Materialia, **60** (2012) 4575-4585.
74. Singh, B.N., Edwards, D.J., and Tähtinen, S. *Effect of heat treatments on precipitate microstructure and mechanical properties of a CuCrZr alloy*. 2004. Roskilde, Denmark: Riso National Laboratory. 1-24.
75. Gao, N., *Studies of Age-Hardenable Dilute Cu-Cr-P Alloys: Compositional Design, Characterization and Comparison with other Copper Alloys*. Doctoral Thesis. 2002, Tampere University of Technology. Tampere, Finland. p. 138
76. Fuxiang, H., Jusheng, M., Honglong, N., Zhiting, G., Chao, L., Shumei, G., Xuetao, Y., Tao, W., Hong, L., and Huafen, L., *Analysis of phases in a Cu–Cr–Zr alloy*. Scripta Materialia, **48** (2003) 97-102.
77. Watanabe, C., Monzen, R., and Tazaki, K., *Mechanical properties of Cu–Cr system alloys with and without Zr and Ag*. Journal of Materials Science, **43** (2008) 813-819.
78. ASM-International, *Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook*. Vol. 3. 1992 Materials Park, Ohio, USA. p. 512.
79. Batawi, E., Morris, D.G., and Morris, M.A., *Effect of small alloying additions on behaviour of rapidly solidified Cu-Cr alloys*. Materials Science and Technology, **6** (1990) 892-899.
80. Correia, J.B., Davies, H.A., and Sellars, C.M., *Strengthening in rapidly solidified age hardened Cu-Cr and Cu-Cr-Zr alloys*. Acta Materialia, **45** (1997) 177-190.
81. Batra, I.S., Dey, G.K., Kulkarni, U.D., and Banerjee, S., *Microstructure and properties of a Cu–Cr–Zr alloy*. Journal of Nuclear Materials, **299** (2001) 91-100.
82. Batra, I.S., Dey, G.K., Kulkarni, U.D., and Banerjee, S., *Precipitation in a Cu–Cr–Zr alloy*. Materials Science and Engineering: A, **356** (2003) 32-36.
83. Tang, N.Y., Taplin, D.M.R., and Dunlop, G.L., *Precipitation and aging in high-conductivity Cu-Cr alloys with additions of Zirconium and Magnesium*. Materials Science and Technology, **1** (1985) 270-275.
84. Donachie, M.J., *An investigation of the Copper-Rich portion of the Copper-Zirconium phase diagram by Electron-Probe Microanalysis*. Journal of the Institute of Metals, **92** (1964) 180.
85. Lou, M.Y.-W. and Grant, N.J., *Identification of Cu₅Zr phase in Cu-Zr alloys*. Metallurgical Transactions A, **15** (1984) 1491-1493.

86. Glimois, J.L., Forey, P., and Feron, J.L., *Etudes structurales et physiques d'alliages riches en cuivre dans le système Cu-Zr*. Journal of the Less Common Metals, **113** (1985) 213-224.
87. Takata, N., Ohtake, Y., Kita, K., Kitagawa, K., and Tsuji, N., *Increasing the ductility of ultrafine-grained copper alloy by introducing fine precipitates*. Scripta Materialia, **60** (2009) 590-593.
88. Sauvage, X., Ganeev, A., Ivanisenko, Y., Enikeev, N., Murashkin, M., and Valiev, R., *Grain boundary segregation in UFG alloys processed by severe plastic deformation*. Advanced Engineering Materials, **14** (2012) 968-974.
89. Borrelly, R., Pelletier, J.M., and Gobin, P.F., *Etude de la cinétique de précipitation dans l'alliage cuivre-fer par mesure du pouvoir thermoelectrique*. Acta Metallurgica, **26** (1978) 1863-1875.
90. Pelletier, J.M., Borrelly, R., and Gobin, P.F., *Influence de la précipitation sur le pouvoir thermoélectrique des alliages cuivre-cobalt*. Scripta Metallurgica, **11** (1977) 553-556.
91. Pelletier, J.M., Borrelly, R., and Pernoux, E., *Influence des traitements thermiques sur le pouvoir thermoélectrique des alliages cuivre-fer*. physica status solidi (a), **39** (1977) 525-532.
92. Pelletier, J.M., Vigier, G., and Borrelly, R., *Residual resistivity and thermopower versus short range order in Cu-Zn alloys*. Scripta Metallurgica, **16** (1982) 1343-1346.
93. Perez, M., Massardier, V., and Kleber, X., *Thermoelectric power applied to metallurgy: principle and recent applications*. International Journal of Materials Research, **100** (2009) 1461-1465.
94. Crussard, C. and Aubertin, F., *Thermoélectricité - Variation du pouvoir thermoélectrique des métaux par dissolution d'éléments*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, **226** (1948) 1003-1005.
95. Belashchenko, K.D. and Livanov, D.V., *Phonon effects in the thermoelectric power of impure metals*. Journal of Physics: Condensed Matter, **10** (1998) 7553.
96. Huebener, R.P., *Electrical Resistivity and Thermoelectric Power of Lattice Defects in Metals*. Physical Review, **138** (1965) A803-A805.
97. Suri, R., Thakoor, A.P., and Chopra, K.L., *Anomalously large contributions of vacancies and dislocations to Hall coefficient and thermoelectric power of copper films*. Solid State Communications, **18** (1976) 605-608.
98. Thakoor, A.P., Bhatnagar, A., and Chopra, K.L., *The dependence of the thermoelectric power of copper films on structural defects*. Thin Solid Films, **36** (1976) 51-54.
99. Pelletier, J.M., *Thermoelectric Power Analysis*, INSA, Editor. 2000: Villeurbanne, Lyon.

100. Vigier, G. and Pelletier, J.M., *Influence of short range ordering and clustering on transport properties*. Acta Metallurgica, **30** (1982) 1851-1859.
101. Blatt, F.J., *Effect of point imperfections on the electrical properties of copper. II. Thermoelectric power*. Physical Review, **100** (1955) 666-670.

2 • MATERIAL Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 MATERIAL Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS

En el presente estudio se ha investigado una aleación de **Cu-1,22Cr-0,07Zr** (se emplea % at. en toda la memoria), suministrada para la empresa GoodFellow en forma de barras cilíndricas de 40 mm de diámetro. La aleación fue sometida a un tratamiento térmico de solubilización a 980°C durante una hora, seguido por templado en agua. Este tratamiento térmico se realizó en un horno eléctrico JH-HECA01, con una precisión de $\pm 5^\circ\text{C}$. En la figura 2.1 se muestran los diagramas de equilibrio de los sistemas Cu-Cr y Cu-Zr a partir de los cuales se puede estimar que la cantidad de Cr en solución después del tratamiento de solubilización a 980°C es de 0,62% y la de Zr es de 0,07 %.

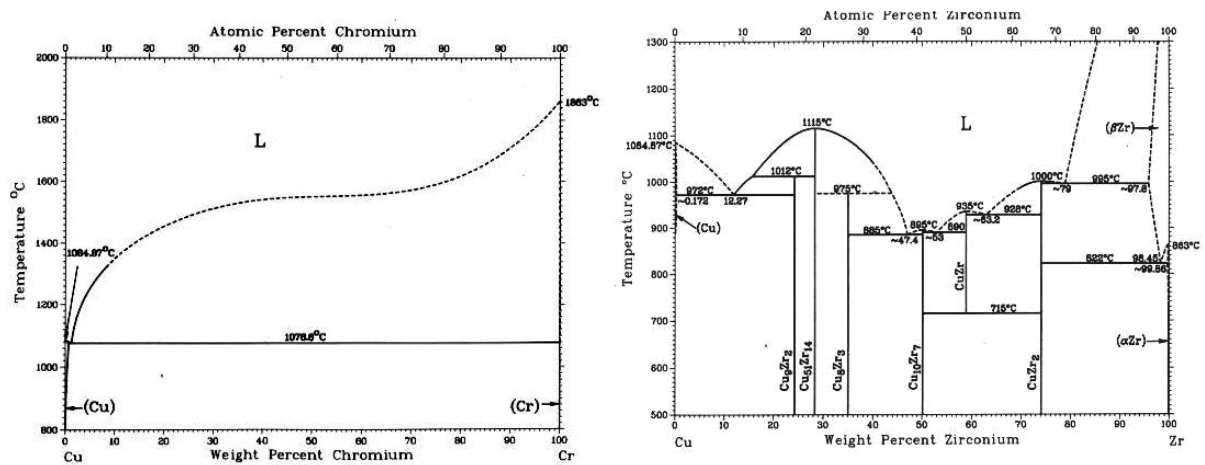


Figura 2.1 Diagramas de equilibrio de fases de los sistemas Cu-Cr (a) y Cu-Zr (b) [1].

Teniendo en cuenta que las condiciones óptimas de endurecimiento por precipitación pueden variar según el tratamiento de solubilización y la composición de la aleación, fue necesario realizar un estudio preliminar de endurecimiento por precipitación. Para ello se efectuaron recocidos isócronos de 30 minutos y una hora, a temperaturas que varían entre 200°C y 700°C, a partir de los cuales se realizaron medidas de microdureza. Para estos ensayos de microdureza se utilizó un microdurómetro Wilson Wolpert 401 MVA con indentador de diamante. La carga aplicada ha sido de 200 g durante 10 segundos y se realizaron un mínimo de 10 indentaciones para cada estado del material. En la figura 2.1 se muestra la evolución de la microdureza en función de la temperatura de recocido, donde se aprecia el endurecimiento de la aleación a partir de 200°C hasta alcanzar el máximo entre 500°C y 600°C. En el caso de los recocidos de una hora el máximo se obtiene a la temperatura de 450°C, por encima de la cual se observa una pérdida de resistencia de la aleación debido al sobreenviejamiento. Estos resultados fueron utilizados como referencia para optimizar los tratamientos térmicos a

realizar en nuestra aleación, previa y posteriormente al procesado ECAP. También se seleccionó la temperatura de máximo endurecimiento por precipitación (450°C) como una de las temperaturas de procesado.

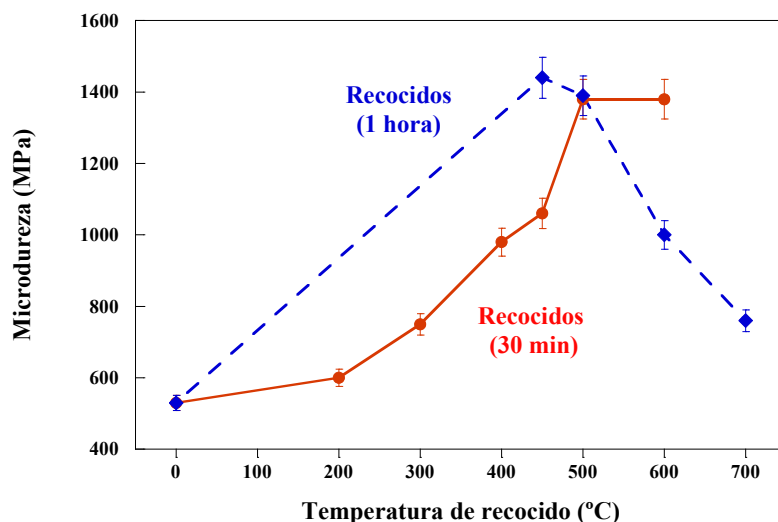


Figura 2.1 Evolución de la microdureza de la aleación Cu-1,22%Cr-0,07%Zr en estado solubilizado y recocida durante 30 minutos y 1 hora a diferentes temperaturas.

En base a este estudio preliminar se efectuaron en algunas muestras tratamientos de recocido a 450°C, 500°C, 600°C y 700°C durante una hora, que se utilizaron como estado inicial para el procesado. Según el diagrama de equilibrio para dichas temperaturas de recocido la fracción precipitable de Cr es de: 0,62% a 450°C, 0,61% a 500°C, 0,56% a 600°C y 0,49% a 700°C.

2.2 PROCESADO MEDIANTE EXTRUSIÓN EN CANAL ANGULAR CONSTANTE

Para el procesado de la aleación se ha empleado una máquina de ECAP fabricada por la empresa Microtest, modelo ECAE/400, con una capacidad máxima de 400 kN (figura 2.2 izquierda). Se ha utilizado una matriz con un ángulo de intersección de 118° que permite procesar probetas cilíndricas de 20 mm de diámetro (figura 2.2 derecha) y que produce una deformación real de aproximadamente 0,7 por pase (según ecuación 1.1). Esta matriz está fabricada en dos mitades (figura 2.2 derecha), que se abren y cierran hidráulicamente, de manera que se facilita y agiliza la inserción y extracción de la muestra. Con esta máquina de ECAP se puede realizar el procesado a alta temperatura, pudiéndose elevar la temperatura hasta cerca de los 600°C. Por esa razón el pistón utilizado para el empuje de la muestra está fabricado en INCONEL 718 con elevadas prestaciones mecánicas hasta 700°C. Todos los parámetros del procesado (fuerza de empuje y velocidad del pistón, desplazamiento de la

muestra, temperatura, apertura y cierre de las matrices, etc.) son controlados por ordenador utilizando el software SCM300 suministrado por la propia empresa Microtest.

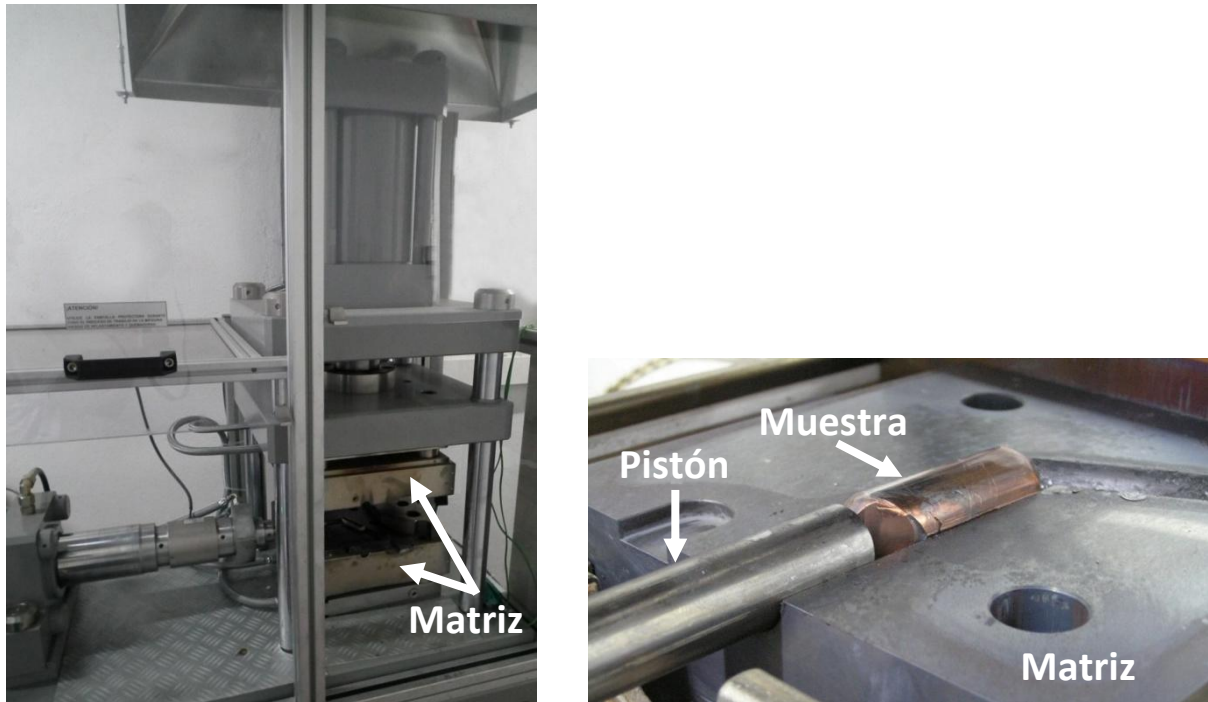


Figura 2.2 Máquina ECAP (izquierda), Matriz de 118° empleada en el procesamiento de la aleación Cu-1,22Cr-0,7Zr (derecha).

En el presente estudio la aleación ha sido procesada por ECAP a temperatura ambiente en estado solubilizado 4, 8 y 12 pases y en estado recocido durante una hora a 450°C, 500°C, 600°C y 700°C hasta 4 pases. En estado solubilizado también ha sido procesada a 450°C hasta 8 pases, mientras que en estado recocido a 500°C ha sido procesada a 150°C y 300°C hasta 8 pases. Las muestras procesadas a temperatura ambiente en estado solubilizado fueron recocidas posteriormente durante una hora a 450°C, 500°C, 600°C y 700°C.

El procesamiento se realizó utilizando probetas cilíndricas de 20 mm de diámetro y 60-75 mm de longitud. La velocidad de desplazamiento del pistón fue de 20 mm/min, lo que produce una velocidad de deformación, $\dot{\epsilon} = 0,2 \text{ s}^{-1}$ ($\dot{\epsilon} = (20V \cos(\Phi/2))/a$, siendo V la velocidad de desplazamiento del pistón, Φ el ángulo de la matriz y a el diámetro de las muestras [2]). Todas las muestras fueron procesadas empleando la Ruta A, es decir sin ninguna rotación de la muestra entre pases sucesivos. Para disminuir la fricción entre las probetas y la matriz se empleo un lubricante de base cobre (Loctite® 8008). Las muestras procesadas a alta temperatura fueron precalentadas en la misma matriz antes de comenzar la deformación, tardando 4 minutos en alcanzar la temperatura de procesamiento. Después de cada pase, estas muestras fueron templadas en agua para controlar el tiempo que la muestra se encuentra a alta

temperatura. Así, teniendo en cuenta la velocidad de procesado, se tiene que el tiempo total que la muestra se encuentra expuesta a la temperatura de procesado es de 7 minutos por pase y de aproximadamente una hora después de 8 pases.

2.3 MEDIDAS DE PODER TERMOELÉCTRICO

Las medidas de Poder Termoeléctrico (PTE) se realizaron en el equipo mostrado en la figura 2.3 (a), desarrollado en el Instituto Nacional de Ciencias Aplicadas de Lyon (GEMPPM-INSA-LYON) y actualmente comercializado por la sociedad Techlab. El equipo se basa en el efecto Seebeck para medir el PTE relativo de la muestra con respecto al de un material de referencia. Para comprender el fundamento de las medidas se ha representado esquemáticamente el funcionamiento del equipo en la figura 2.3 (b).

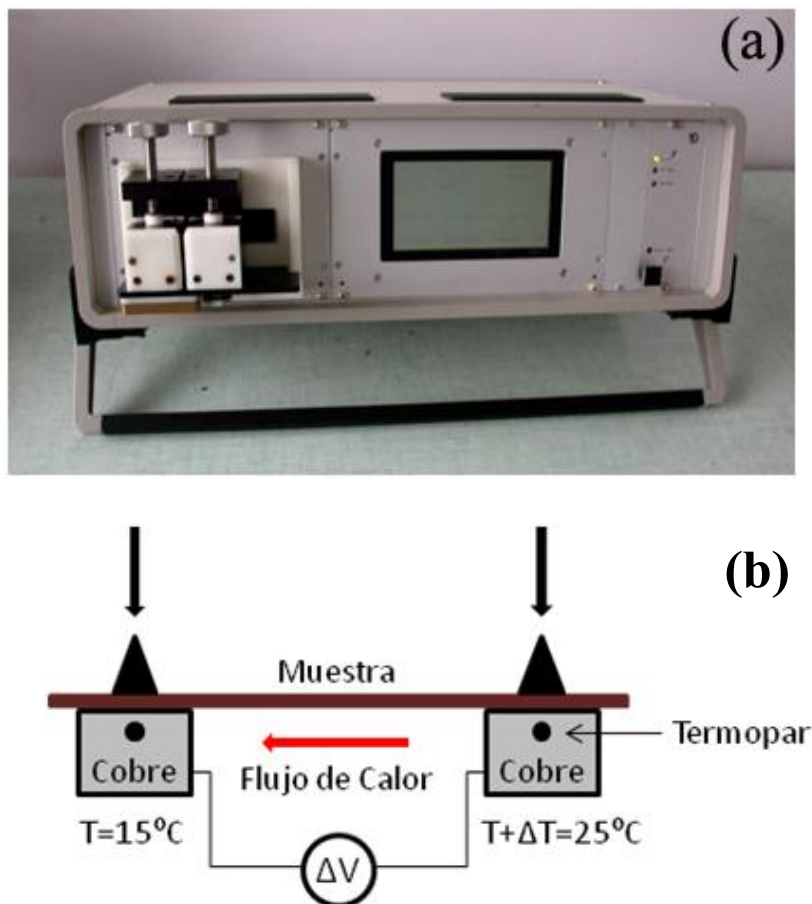


Figura 2.3 (a) Equipo utilizado para las medidas de Poder Termoeléctrico, (b) Representación esquemática del equipo.

Para medir el Poder Termoeléctrico de una muestra metálica es necesario poner sus extremos en contacto con otro metal (bloques de cobre, figura 2.3 (b)), de tal manera que si se mantienen ambos bloques a temperaturas diferentes T y $T + \Delta T$ se registrará una diferencia de

potencial ΔV proporcional a la diferencia de temperatura. Esta diferencia de potencial inducida por el gradiente de temperatura es lo que se denomina **efecto Seebeck**. La magnitud del efecto Seebeck (S_{AB}), es lo que se conoce como el **poder termoeléctrico relativo** (o **coeficiente Seebeck**) del metal A con respecto al metal B, y se define como la diferencia de potencial inducida por unidad de incremento de temperatura: $S_{AB}(T) = \Delta V / \Delta T$. Siendo en este caso los metales A y B, la muestra y los bloques de cobre respectivamente. El PTE relativo (S_{AB}) representa la diferencia de poder termoeléctrico **absoluto** entre los metales A y B, $S_{AB}(T) = S_A(T) - S_B(T)$ y se expresa en V / K. De esta manera midiendo el PTE relativo de dos metales y conociendo el PTE absoluto de uno de ellos (metal de referencia), se obtiene con facilidad el PTE absoluto del otro material. Los valores absolutos de PTE son difíciles de medir experimentalmente, ya que requieren de la determinación experimental del coeficiente de Thomson por lo que resulta más práctico medir el PTE relativo.

En el presente estudio se emplearon bloques de cobre puro como material de referencia ($S_{\text{cobre}} = 1910 \text{ nV / K}$, a 20°C [3]), los cuales se mantienen a temperaturas de $15 \pm 0,2^\circ\text{C}$ y $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$, mediante un módulo refrigerante y una resistencia calefactora, respectivamente. El control preciso de la temperatura se realiza mediante dos termopares colocados en los bloques justo debajo de los puntos de sujeción de la muestra donde los dos metales están en contacto, permitiendo corregir automáticamente las fluctuaciones de temperatura.

La muestra se fija mecánicamente en contacto con los bloques de cobre, de manera que exista una buena transferencia de calor entre los metales. Aunque se conoce [4, 5] que la señal de Poder Termoeléctrico es independiente de la forma y de las dimensiones de la muestra, para obtener medidas estables y precisas las muestras idóneas deben tener forma de alambre o plaqueta con una reducida sección transversal. Esta geometría de las muestras garantiza que el gradiente térmico que se produce en la unión sea minimizado, disminuyendo en lo posible la diferencia de temperatura que existe cerca de la unión, entre la muestra y el bloque. Como referencia para la fabricación de las muestras se emplea el factor **R** [6], que estima la variación térmica máxima permisible para conseguir una medida representativa. Este factor se define como:

$$R = \frac{F}{C} \quad (2.1)$$

donde C es la conductividad térmica de los bloques de referencia ($C_{\text{cobre}} = 3,87 \text{ J / (s } ^\circ\text{C cm)}$) y F es el flujo térmico a través de la muestra, que se define como:

$$F = \frac{k \cdot \Delta T \cdot A}{L} \quad (2.2)$$

donde k es la conductividad térmica ($\text{J / (s } ^\circ\text{C cm)}$), A la sección transversal (cm^2) y L la longitud de la muestra (cm). El valor idóneo de R ha sido determinado experimentalmente [6] y se considera que no debe ser mayor que $0,05 \text{ } ^\circ\text{C cm}$.

Teniendo en cuenta este criterio las muestras empleadas en el presente estudio fueron cortadas a partir de las muestras procesadas por ECAP en forma de barras de dimensiones $5\text{cm} \times 0,4\text{cm} \times 0,05\text{cm}$ ($R = 0,04 \text{ } ^\circ\text{C cm}$) y lijadas con papel abrasivo muy fino para garantizar un buen contacto con los bloques.

Para obtener medidas más representativas del material, por cada estado se midieron dos muestras y en cada una de ellas se efectuaron tres medidas, siempre precedidas por la extracción e inserción de las muestras en el equipo. Estas medidas mostraron gran reproducibilidad, con una desviación estándar del orden de $\pm 5 \text{ nV / K}$.

Es importante destacar que a pesar de que la magnitud del PTE de los metales es muy baja, el uso de amplificadores especialmente diseñados para realizar estas medidas permite medir con gran precisión variaciones del PTE del orden de $\pm 2 \text{ nV / K}$, con una incertidumbre de solo el 0,2%. Por último mencionar que las medidas además de precisas son muy rápidas, tardando cada medida aproximadamente un minuto. Este es el tiempo requerido para que el gradiente de temperatura a lo largo de la probeta sea estable.

2.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

La caracterización microestructural de la aleación procesada por ECAP se realizó empleando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET) y análisis cuantitativo de imagen.

2.4.1 Preparación de la muestras

Las muestras estudiadas en el Microscopio Electrónico de Barrido se cortaron de manera que la sección examinada fuera paralela a la dirección de extrusión. Estas muestras se prepararon utilizando técnicas de metalografía convencional, es decir, las muestras fueron desbastadas con sucesivos papeles abrasivos de carburo de silicio, seguido de pulido mecánico utilizando

pasta de diamante de 9 μm , 3 μm y 1 μm sucesivamente. El acabado final del pulido se realizó mediante un pulido/ataque con una mezcla de gel de sílice, NH_3 y H_2O_2 .

Por su parte, las muestras estudiadas en el Microscopio de Transmisión fueron preparadas por electropulido. A partir de cilindros de 3 mm de diámetro mecanizados paralelos a la dirección de extrusión, se cortaron perpendicularmente discos de 3 mm de diámetro y aproximadamente 300 μm de espesor. Estos cortes se realizaron con una máquina cortadora Minitom de Struers con disco de diamante y una velocidad de rotación lenta, con el fin de introducir en el material la menor cantidad de defectos. Estos discos fueron desbastados mecánicamente hasta eliminar las imperfecciones del corte. Una vez desbastados, los discos fueron electropulidos con un equipo de doble chorro Tenupol de Struers. El electrolito utilizado fue una mezcla de 20-25% HNO_3 + 75-80% CH_3OH a una temperatura de -30 a -35°C y un potencial de pulido entre 12 V y 25 V.

2.4.2 Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido

Se ha utilizado la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido para caracterizar la morfología y tamaño de la subestructura de granos y subgranos formada durante el procesado y los tratamientos térmicos posteriores. Para esto se han empleado dos microscopios: un JEOL 6500F con filamento de emisión de campo tipo Schottky, equipado con un espectrómetro de dispersión de energías y un analizador Oxford Instruments y un microscopio HITACHI S-4800 con un filamento de emisión de campo frío.

En el presente estudio las imágenes de MEB se obtuvieron mediante contraste cristalográfico utilizando el detector de electrones retrodispersados, empleando un voltaje de aceleración de 10 kV y una distancia de trabajo de 5-8 mm. El contraste cristalográfico se obtiene mediante el fenómeno conocido como canalización. Cuando un haz de electrones incide sobre una muestra cristalina ocurren interacciones entre la onda asociada a los electrones y la red del cristal. Estas interacciones varían según el ángulo de orientación de la red cristalina con respecto al haz incidente, por lo que determinan el número de electrones retrodispersados. Así, en una muestra policristalina la emisión de electrones retrodispersados variará de unos cristales a otros en función de su orientación relativa con el haz incidente, dando lugar al contraste cristalográfico. De esta manera es posible obtener imágenes por contraste cristalográfico de los granos y subgranos para un amplio rango de desorientaciones, desde aproximadamente $0,5^\circ$ hasta varias decenas de grados.

De manera complementaria se ha empleado la técnica de Electron Back-Scatter Diffraction (EBSD) para analizar cuantitativamente la desorientación angular en las fronteras de grano/subgrano de los materiales procesados a temperatura ambiente en estado solubilizado y los recocidos posteriormente a 450°C. Esta técnica está incorporada en el Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6500F descrito anteriormente.

La técnica de EBSD brinda la posibilidad de estudiar la morfología y tamaño de grano, así como de obtener información cristalográfica como la desorientación angular y la textura de la microestructura estudiada. Se basa en la formación de un patrón de difracción de electrones retrodispersados y la formación de las bandas de Kikuchi que corresponden a cada plano que difracta de la red cristalina. De esta manera se puede relacionar las bandas presentes en el patrón de difracción con una fase cristalina y su orientación relativa en el material. Debido a la resolución espacial del MEB el sistema de EBSD empleado no puede identificar desorientaciones inferiores a 2°.

Para estos estudios se estableció un voltaje de aceleración de 15 kV, las muestras se situaron a un ángulo de ~70° con respecto a la horizontal, se impuso un paso de escaneo de 70 nm y se analizó un área aproximada de 15 µm por 30 µm. La selección del paso en el proceso de escaneo se basa en que el sistema de EBSD necesita más de dos puntos en un mismo grano/subgrano para poder generar los mapas. Se estableció un tiempo de análisis por punto de 0,15 s, lo que condujo a que los análisis tuvieran una duración de 3,5 horas como media. En todos los materiales analizados se obtuvo una indexación superior al 75%. Dicha indexación se considera elevada teniendo en cuenta que el material estudiado está severamente deformado y posee una alta densidad de defectos, lo que dificulta el proceso de indexado.

2.4.3 Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión

La técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión se ha empleado para el estudio y caracterización de las estructuras de dislocaciones y los precipitados que por su tamaño nanométrico no pueden ser estudiados en el MEB. Las imágenes de dislocaciones y estructuras de dislocaciones se han realizado principalmente en campo claro, en condiciones de contraste de difracción utilizando principalmente un vector de difracción $\langle 111 \rangle$. Por su parte, las imágenes de precipitados se han realizado mayoritariamente en campo claro en contraste de fase, aunque también se han realizado imágenes en campo oscuro para confirmar la coherencia de los precipitados más finos. Como recordatorio, las imágenes de campo claro

se obtienen cuando se selecciona el haz transmitido para formar la imagen y las de campo oscuro cuando se selecciona alguno de los haces difractados.

2.4.4 Análisis cuantitativo de imagen

Para poder analizar cuantitativamente el tamaño de grano/subgrano y el tamaño de los precipitados se ha recurrido al empleo de técnicas de análisis de imagen y de análisis estadístico. Las medidas de tamaño de grano se realizaron a partir de las imágenes de MEB obtenidas por contraste cristalográfico de electrones retrodispersados; mientras que las medidas de precipitados se realizaron a partir de imágenes obtenidas en el MET en campo claro, con condiciones de contraste de fase.

Tomando imágenes representativas de cada estado del material se dibuja manualmente la subestructura sobre transparencias que posteriormente son digitalizadas. Una vez digitalizadas, estas transparencias son analizadas mediante el software SigmaScan Pro 4.0 de procesamiento digital de imágenes. De estas medidas se obtienen los valores de diámetro equivalente (Diámetro Feret) de grano/subgrano o de precipitado. Dicho diámetro equivalente, es el diámetro de un círculo con igual área que el objeto medido. Para garantizar la representatividad de las medidas se utilizaron imágenes realizadas a aumentos muy similares, con un número suficientemente alto de granos/subgranos o de precipitados (más de 600 en todos los casos). Estas medidas posteriormente fueron analizadas estadísticamente empleando el software Microsoft Excel 2007, de manera que se pudo obtener los valores de la mediana e histogramas que muestran la distribución de tamaños.

2.5 COMPORTAMIENTO MECÁNICO

El comportamiento mecánico de la aleación ha sido caracterizado mediante ensayos de tracción a temperatura ambiente. Estos ensayos se realizaron en una máquina universal electromecánica suministrada por la empresa Microtest, modelo EM1/20E/FR/H, con una capacidad máxima de 20kN. Los ensayos son controlados por ordenador mediante el software SCM300 suministrado por la misma empresa Microtest. De estos ensayos se obtienen curvas de fuerza en función del desplazamiento, las cuales se convierten a curvas de tensión nominal en función del por ciento de deformación.

De cada una de las probetas cilíndricas de 20 mm de diámetro procesadas por ECAP se extraen por electroerosión dos cilindros de 6 mm de diámetro. A partir de estos cilindros se

mecanizan probetas de tracción cilíndricas como las mostradas esquemáticamente en la figura 2.4. Como se aprecia en la figura las probetas de tracción se obtienen de la zona central de las probetas de ECAP, alejadas de la superficie y de los extremos donde la deformación es menos homogénea. Además, como se puede ver la dirección de ensayo es paralela a la dirección de extrusión. Una vez mecanizadas las probetas se pulieron con papel abrasivo de grano 1200 para eliminar los defectos superficiales y evitar así una fractura prematura.

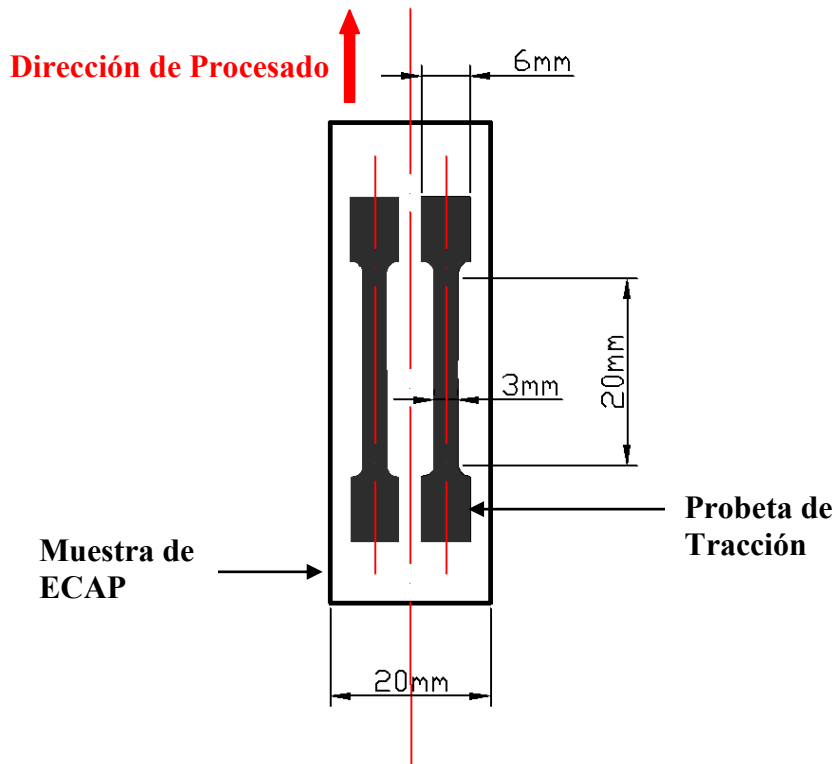


Figura 2.4 **Probetas de tracción mecanizadas a partir de las muestras procesadas por ECAP.**

Todos los ensayos de tracción se realizaron a una velocidad de desplazamiento del travesaño de 0,5 mm/min, que corresponde a una velocidad de deformación de la probeta de $4 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

2.6 REFERENCIAS

1. ASM International, *Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook*. Vol. 3. 1992 Materials Park, Ohio, USA. p. 512.
2. Gutierrez-Urrutia, I., Muñoz-Morris, M.A., Puertas, I., Luis, C., and Morris, D.G., *Influence of processing temperature and die angle on the grain microstructure produced by severe deformation of an Al-7% Si alloy*. Materials Science and Engineering: A, **475** (2008) 268-278.
3. Roberts, R.B., *The absolute scale of thermoelectricity*. Philosophical Magazine, **36** (1977) 91-107.
4. Perez, M., Massardier, V., and Kleber, X., *Thermoelectric power applied to metallurgy: principle and recent applications*. International Journal of Materials Research, **100** (2009) 1461-1465.
5. Borrelly, R. and Benkirat, D., *Sensibilité du pouvoir thermoélectrique à l'état microstructural du fer et du fer-azote*. Acta Metallurgica, **33** (1985) 855-866.
6. Borrelly, R., Bouvier-Volaille, J.L., and Feirrerera, J., *Unidad de medida del Poder Termoeléctrico. Manual del Usuario*. 2000, Techmetal.

3 • RESULTADOS

3.1 PROCESADO ECAP

El procesamiento ECAP de los materiales solubilizados y/o tratados térmicamente se ha llevado a cabo satisfactoriamente a diferentes temperaturas. A temperatura ambiente se logró someter la aleación en estado solubilizado hasta 12 pases sin que se apreciaran daños en el material. Sin embargo, el procesamiento a temperatura ambiente de los materiales solubilizados y recocidos una hora a 450°C/500°C se tuvo que limitar a 4 pases para evitar fisuras en las probetas. Sin embargo en estos materiales recocidos y procesados a 150°C, 300°C y 450°C se logró someter la aleación hasta 8 pases. Teniendo en cuenta que los mayores cambios microestructurales ocurren durante los primeros pases ECAP, se ha limitado el procesamiento a 8 – 12 pases, punto a partir del cual se conoce que se alcanza un estado de saturación en la microestructura.

3.1.1 Procesado a temperatura ambiente

En la Figura 3.1 se muestran ejemplos de las curvas de fuerza de procesamiento en función del desplazamiento de la probeta, obtenidas durante el procesamiento a temperatura ambiente. Como se observa en la figura el inicio del procesamiento se caracteriza por un rápido aumento de la fuerza hasta alcanzar un primer máximo (F_1), a partir del cual la pendiente de la curva cambia.

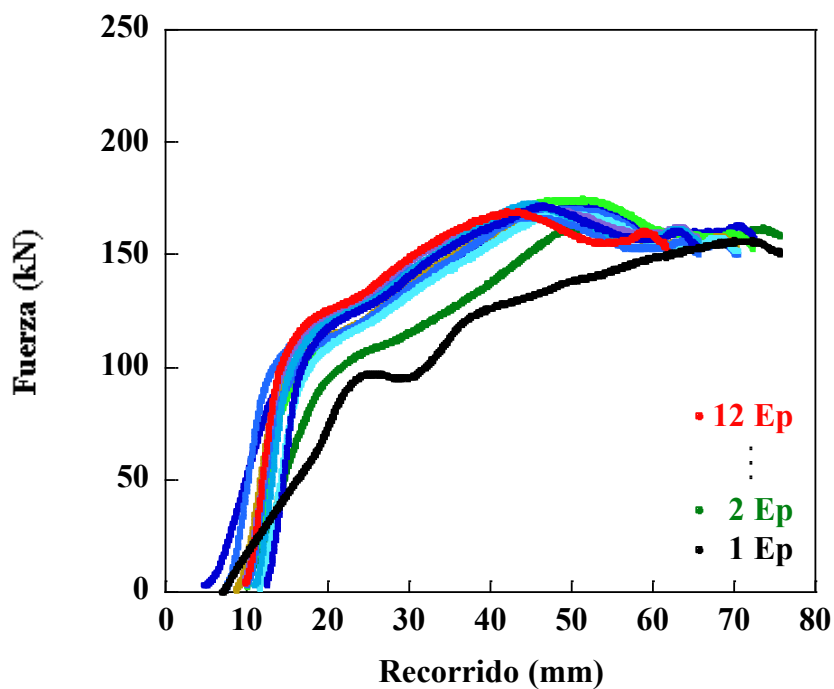


Figura 3.1. - Evolución de la fuerza de procesamiento en función del recorrido de la probeta y del número de pases de un material en estado solubilizado sometido a 12 pases ECAP a temperatura ambiente.

Por lo general se ha observado que durante el primer pase, una vez que se ha alcanzado este primer máximo, se observa un estado estacionario durante unos milímetros de recorrido antes de comenzar a aumentar de nuevo, aunque de manera más gradual. A diferencia de esto, las curvas de los siguientes pases se caracterizarán por un incremento continuo de la fuerza, después de haberse alcanzado el primer máximo. La fuerza de procesamiento continuará aumentando a medida que la probeta va avanzando por el canal hasta llegar al máximo absoluto ($F_{\text{máx}}$), a partir del cual comenzará a disminuir. Esta última etapa estará sucedida en la mayoría de los casos por un pequeño, pero abrupto pico de la fuerza antes de ser extruida totalmente la muestra al canal de salida.

Otro de los aspectos característicos es el aumento de la fuerza de procesamiento en los pases sucesivos hasta que se alcanza un valor de saturación. Por lo general el mayor incremento se observa en los primeros 3 pases, a partir del cual la fuerza de procesamiento se mantiene aproximadamente constante (ver figura 3.1).

Como es de esperar el estado inicial del material afecta el procesamiento ECAP, en la figura 3.2 se observan grandes diferencias en la fuerza requerida para procesar los distintos materiales de partida. Durante el primer pase los materiales solubilizados requieren una fuerza de procesamiento menor que los procesados en estado recocido (figura 3.2 (a)).

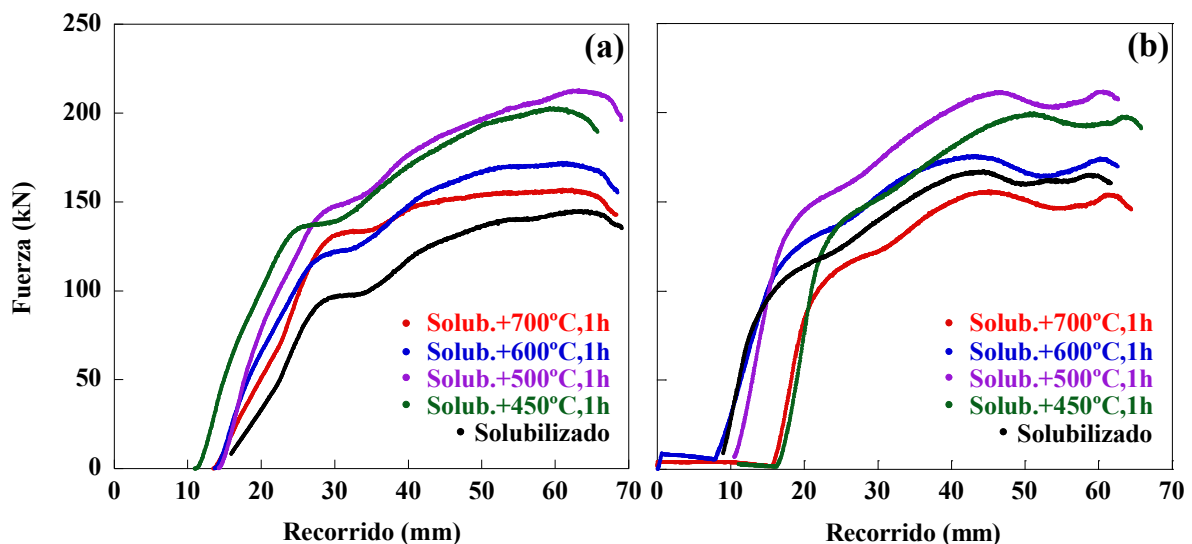


Figura 3.2. - Variación de la fuerza de procesamiento a temperatura ambiente en función del estado inicial del material: (a) durante el primer pase y (b) durante el cuarto pase.

Sin embargo, en la figura 3.2 (b) se observa que durante el cuarto pase el material en estado solubilizado requiere una **fuerza máxima** ($F_{\text{máx}}$) de procesamiento mayor que el material en

estado recocido una hora a 700°C y una **fuerza en el primer máximo (F_1)** ligeramente menor, evidenciando que ambos valores no siempre evolucionan de la misma manera.

Por otra parte, notar que la forma de las curvas obtenidas parece insensible al estado inicial del material, manteniendo las mismas etapas descritas anteriormente.

3.1.2 Procesado a alta temperatura

Las curvas obtenidas durante el procesamiento a 150°C, 300°C y 450°C son similares a las descritas anteriormente durante el procesamiento a temperatura ambiente (figura 3.3). Incluso la tendencia de la fuerza a alcanzar un valor de saturación después de los primeros pases ECAP se sigue observando con el aumento de la temperatura de procesamiento (figura 3.4).

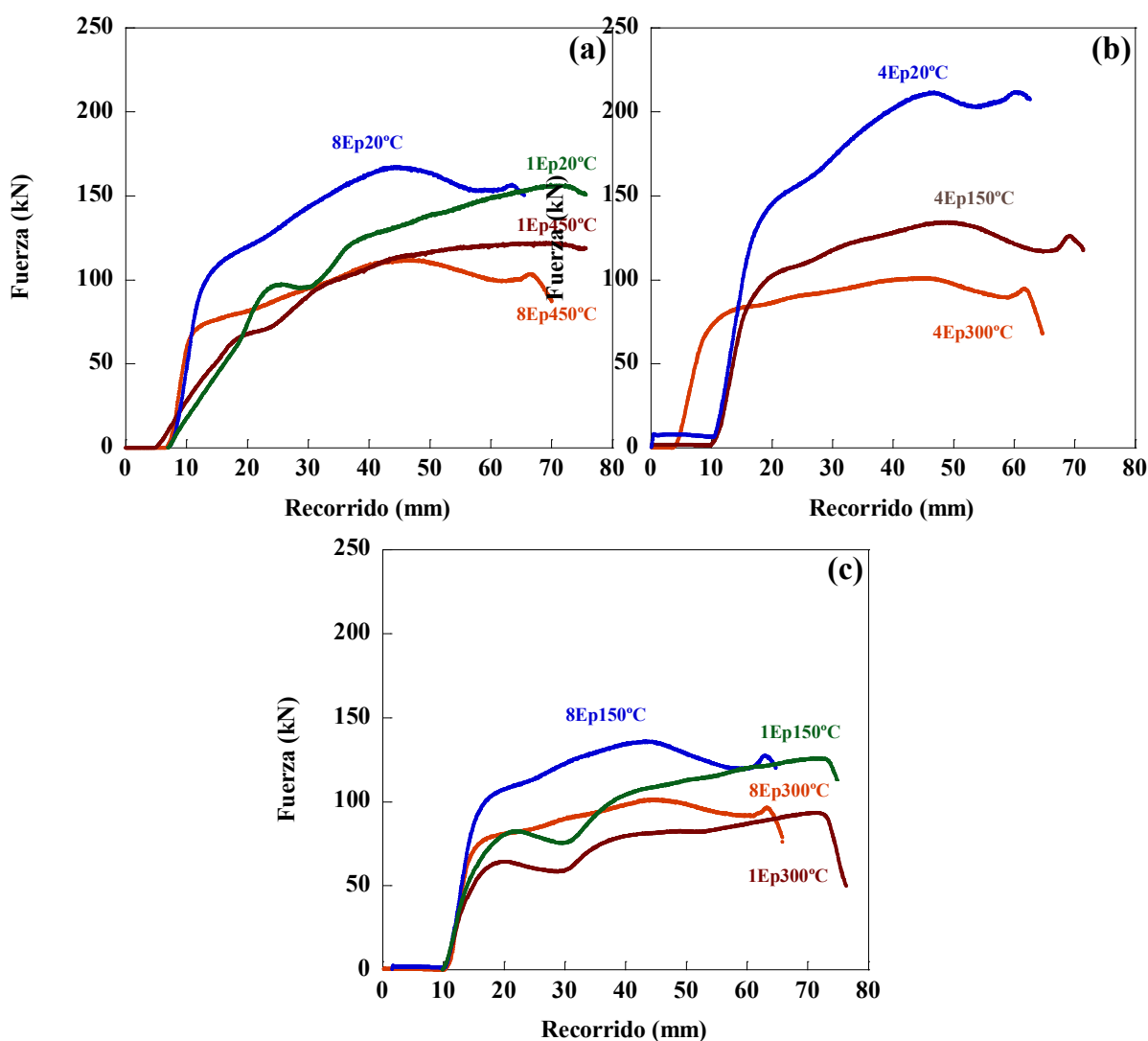


Figura 3.3. - Evolución de la fuerza de procesamiento en función de la temperatura: (a) materiales procesados en estado solubilizado (b) materiales procesados en estado recocido una hora a 500°C; (c) comparación entre el primer y octavo pase de los materiales recocidos a 500°C, 1h y procesados a 150°C y 300°C.

Al comparar materiales con el mismo estado inicial se aprecia que la fuerza de procesamiento se reduce con el aumento de la temperatura (figura 3.3), lo cual tiene sentido conociendo que la fuerza de procesamiento es proporcional a la tensión de fluencia del material, que disminuye con el aumento de la temperatura. La figura 3.3 (a) permite comparar los materiales en estado solubilizado, procesados a temperatura ambiente y a 450°C. Se aprecia que al aumentar la temperatura de procesamiento a 450°C, la fuerza en el primer máximo (F_1) disminuye en 30 kN durante el primer pase y en 40 kN durante el octavo pase; mientras que la fuerza máxima ($F_{\text{máx}}$) de procesamiento disminuye en 30 kN y en 50 kN durante el primer y octavo pase, respectivamente, con respecto al procesamiento a temperatura ambiente. Por otra parte, se observa en la figura 3.4 (a) para los materiales solubilizados y procesados a 450°C, que durante los primeros pases la fuerza en el primer máximo (F_1) aumenta continuamente hasta el cuarto pase y la fuerza máxima ($F_{\text{máx}}$), al contrario, disminuye durante los primeros pases (figura 3.4 (b)).

En la figura 3.3 (b) donde se comparan los materiales recocidos una hora a 500°C y sometidos a 4 pases ECAP a distintas temperaturas se aprecia que tanto la fuerza en el primer máximo (F_1), como la fuerza máxima ($F_{\text{máx}}$) de procesamiento se reducen con respecto al procesamiento a temperatura ambiente considerablemente con el aumento de la temperatura. La fuerza en el primer máximo y la fuerza máxima disminuyen respectivamente en 50 kN y en 80 kN si la temperatura de procesamiento es de 150°C y en 70 y 110 kN si la temperatura de procesamiento es 300°C. Se observa además, en la figura 3.3 (c) donde se comparan el primer y octavo pase ECAP de materiales con el mismo estado recocido procesados a 150°C y 300°C que los materiales endurecen con el procesamiento; comportamiento este diferente al de los materiales recocidos y procesados a temperatura ambiente.

Si se analiza la figura 3.4 (a) se observa que el comportamiento de la fuerza en el primer máximo de los materiales en estado solubilizado y los recocidos y procesados a 150°C requieren una fuerza del mismo orden y esto también ocurre comparando los solubilizados y procesados a 450°C con los recocidos y procesados 300°C. De manera diferente en la figura 3.4 (b) se aprecia que independientemente del estado inicial la fuerza máxima de procesamiento de los materiales procesados en caliente es mucho menor que la de los materiales procesados a temperatura ambiente. Aunque en este aspecto destaca el hecho de que los materiales procesados a la mayor temperatura (450°C) no requieran la menor fuerza máxima de

procesado, esto solo ocurre en los materiales procesados a 300°C en estado recocido una hora a 500°C (figura 3.3 y 3.4 (b)).

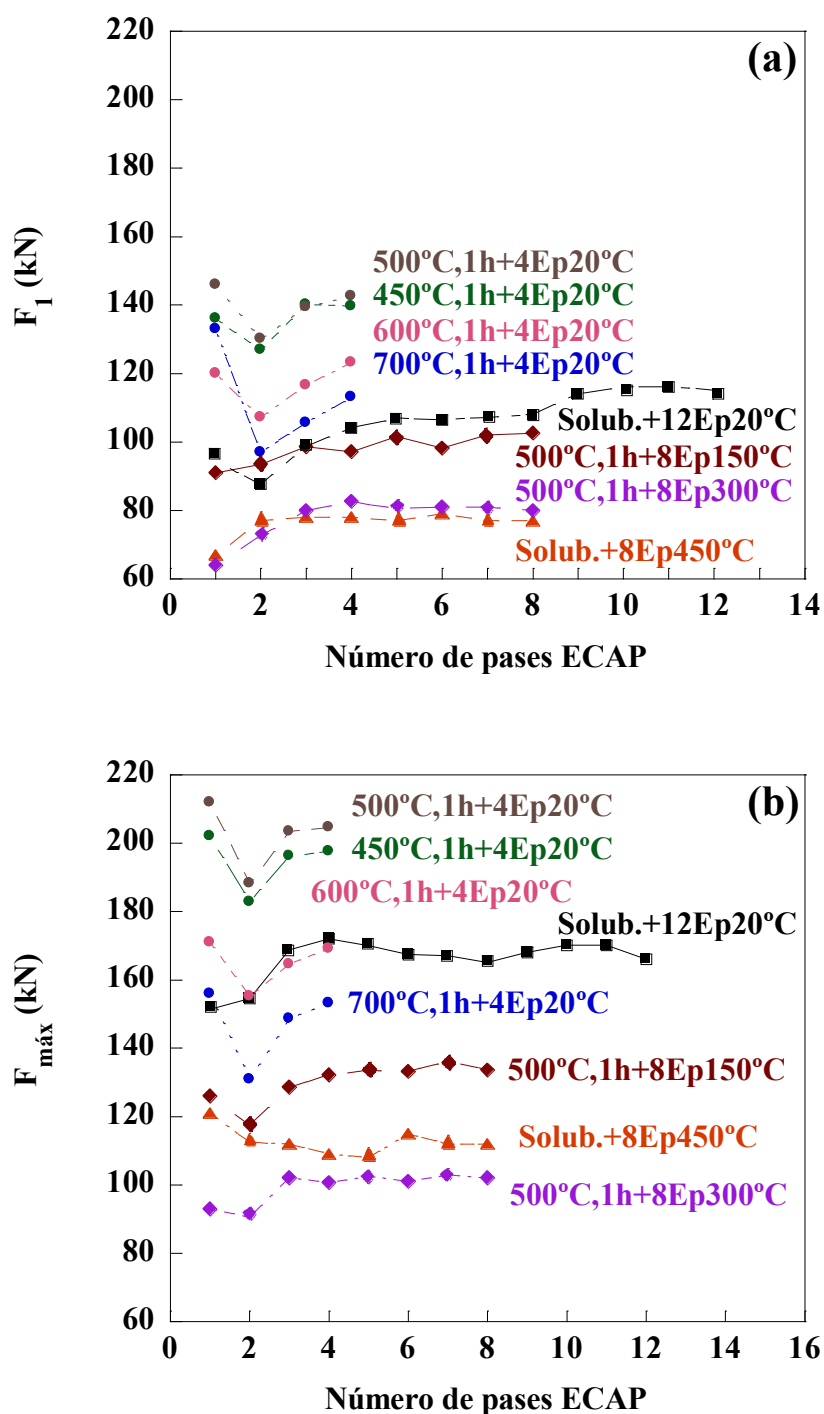


Figura 3.4. - Evolución (a) de la fuerza en el primer máximo (F_I) y (b) de la fuerza máxima ($F_{m\acute{a}x}$) en función del número de pases ECAP para las distintas condiciones de procesado.

3.2 MEDIDAS DE PODER TERMOELÉCTRICO

Como se mencionó en la introducción el procesado ECAP de aleaciones precipitables como lo es la aleación Cu-Cr-Zr puede conducir a cambios microestructurales complejos y estrechamente interrelacionados. En efecto, dichos cambios, producidos por la deformación severa así como por los recocidos anteriores o posteriores a dicha deformación, pueden incluir procesos como la generación de una alta densidad de dislocaciones y vacantes, la formación y/o recuperación de subestructuras de dislocaciones, y en paralelo puede haber disolución parcial de precipitados y/o aglomerados de átomos de soluto, y su posterior reprecipitación. Es por tanto muy difícil separar la importancia de los distintos procesos y su influencia en la microestructura final y en las propiedades mecánicas del material. Es por esta razón que se ha empleado la técnica de poder termoeléctrico (PTE) en determinados estados iniciales del material, para intentar analizar algunos de los procesos mencionados.

Específicamente, se han realizado medidas de poder termoeléctrico (PTE) en materiales procesados hasta 12 pases ECAP a temperatura ambiente en estado solubilizado y en estos mismos materiales después de recocerlos durante una hora a 500°C. La evolución de estas medidas se resume en la tabla 3.1 y además se presenta gráficamente en la figura 3.5.

Para una correcta comprensión de estos resultados, se debe tener en cuenta que los valores resumidos en la tabla 3.1 e ilustrados en la figura 3.5 toman como cero o estado de referencia el material en estado solubilizado sin procesado ECAP. Este material tiene un valor de poder termoeléctrico de -1900 nV K^{-1} con respecto al cobre puro. Como se ha explicado anteriormente en la sección 2.3, los valores de PTE registrados en las medidas son relativos al PTE del material empleado en los bloques de apoyo, en este caso cobre puro. Cabe señalar que las medidas realizadas muestran gran reproducibilidad, mostrando una desviación en las medidas menor a $\pm 5 \text{ nV K}^{-1}$. Los valores de las medidas son el promedio de dos muestras por cada estado y tres medidas por cada muestra, siempre precedidas por la extracción e inserción de las muestras en el equipo.

Tabla 3.1 Medidas de PTE (ΔS) de los materiales procesados por ECAP a temperatura ambiente y de los materiales recocidos durante una hora a 500°C después del procesado.

Número de pases ECAP	0	2	4	6	8	12
Deformación Real [ε]	0	1,4	2,8	4,2	5,6	8,4
PTE de los materiales solubilizados (ΔS , en nV / K)	0*	-95	-158	-165	-140	-95
PTE de los materiales solubilizados+ECAP+500°C,1h (ΔS , en nV / K)	+573	+629	+650	+666	+669	+718

* El material solubilizado sin procesado se ha tomado como cero (estado de referencia). Tiene un valor de PTE, con respecto al cobre puro, de -1900 nV / K.

Las medidas experimentales muestran una disminución de la señal de PTE con el aumento de la deformación durante el procesado ECAP, hasta alcanzar un valor mínimo hacia una deformación de $\varepsilon = 4,2$ (6 pases ECAP) volviendo a aumentar ligeramente entre deformaciones de 5,6 y 8,4 (8 y 12 pases ECAP).

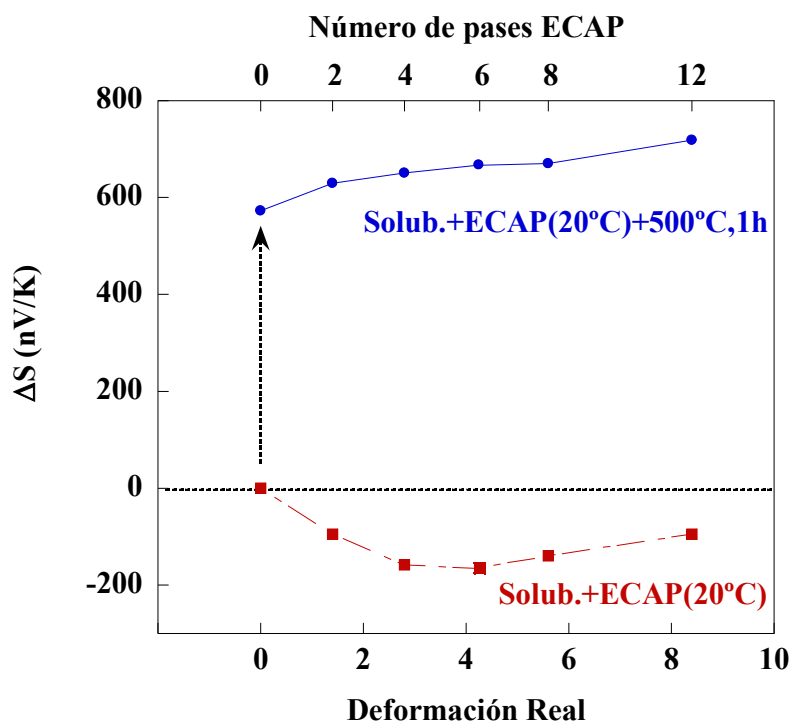


Figura 3.5. - Evolución del poder termoeléctrico (ΔS) de los materiales procesados por ECAP a temperatura ambiente y de los materiales recocidos durante una hora a 500°C después del procesado.

En la tabla 3.1 y en la figura 3.5 (puntos azules) también se muestra la variación del PTE para los materiales procesados y recocidos posteriormente durante una hora a 500°C. El PTE del material recocido sin procesado (valor en cero del gráfico) aumenta en 573 nV / K, y con el aumento de la deformación durante el procesado el PTE de los materiales recocidos continua aumentando hasta alcanzar un valor máximo de 718 nV / K, para una deformación $\varepsilon = 8,4$ (doce pases de procesado ECAP).

3.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

En esta sección se presentan los principales aspectos microestructurales que caracterizan los materiales producidos mediante el procesado ECAP a distintas temperaturas en estados iniciales diferentes, tanto solubilizados como recocidos.

3.3.1 Refinamiento microestructural del material solubilizado procesado a temperatura ambiente

Debido a la composición de la aleación (Cu-1,22%Cr-0,07%Zr) el material solubilizado a 980°C durante una hora y templado en agua contiene un 0,63% de contenido de Cr en solución sólida (según diagrama de fase [1]), además de algunas partículas grandes de Cr y/o de Cu₄Zr con tamaños mayores a 1 µm y con espaciados superiores a 10 µm, no disueltas durante el tratamiento de solubilización [2, 3].

El estudio microestructural de los materiales procesados por ECAP a temperatura ambiente en estado solubilizado (figura 3.6) mediante Microscopía Electrónica de Barrido muestra que durante los primeros pases ocurre un gran refinamiento microestructural, reduciéndose el tamaño de grano inicial desde 60 µm hasta valores inferiores a 500 nm después de 4 pases. La microestructura después de 4 pases además de fina se caracteriza por ser bastante homogénea y ligeramente alargada en la dirección de la extrusión. Con el aumento del número de pases ECAP, la microestructura continua refinándose, y la morfología de los granos tiende a ser más equiaxial. En la figura 3.6 se muestran zonas representativas de los materiales sometidos a 4 y 12 pases, para una comparación directa entre el material medianamente deformado y el material más deformado por ECAP, donde se pueden apreciar estos aspectos.

Las variaciones de contraste cristalográfico observadas en estas imágenes de MEB, producidas debido a las distintas desorientaciones entre granos, permiten analizar cuantitativamente el refinamiento microestructural y medir con exactitud el tamaño de grano a partir de análisis de imagen y estadística descriptiva (ver detalles de las medidas en §2.4.4). De estas medidas se toma la mediana como valor representativo de tamaño de grano (valor por encima y por debajo del cual se encuentra el 50% de los tamaños de grano). En la figura 3.7 se muestran las distribuciones de tamaño de grano obtenidas para los materiales sometidos a 4, 8 y 12 pases ECAP (se señala el valor de la mediana con

líneas discontinuas). Estas distribuciones se caracterizan por ser del tipo log-normal, y muestran que efectivamente con el procesamiento a temperatura ambiente de los materiales solubilizados se logra una microestructura submicrométrica, donde más del 80% de los granos tiene un tamaño inferior a los 300 nm. Se aprecia además que las distribuciones no varían notablemente con el aumento del número de pases, haciéndose solo ligeramente más estrechas. Se considera que la precisión de las medidas es de ± 25 nm, que es del mismo tamaño del rango de clases en los histogramas. Los valores de tamaño de grano se resumen en la tabla 3.2 y permiten apreciar que el tamaño inicial de 60 μm del material no deformado, se reduce a 186 ± 25 nm después de solo 4 pases y continúa refinándose hasta 148 ± 25 nm y 130 ± 25 nm, después de 8 y 12 pases, respectivamente.

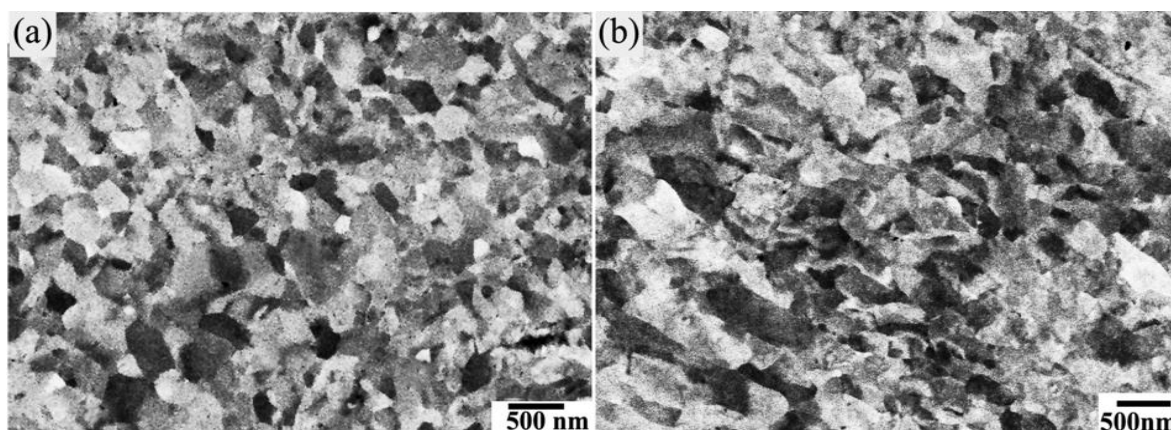


Figura 3.6 Imágenes de MEB de electrones retrodispersados de los materiales solubilizados procesados a temperatura ambiente y sometidos 4 pases (a) y 12 pases (b).

Las figuras 3.8 y 3.9 muestran imágenes representativas de la microestructura de los materiales sometidos a 8 y 12 pases ECAP, obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). En estas imágenes se aprecia una estructura de dislocaciones típica de materiales severamente deformados, consistentes en subgranos ligeramente alargados, delimitados por paredes densas de dislocaciones y subdivididos por dislocaciones agrupadas en células, con una baja densidad de dislocaciones libres en su interior. Las paredes con alta densidad de dislocaciones son fronteras de bajo ángulo que se caracterizan por tener desorientaciones bajas, como manifiesta la pequeña extensión angular de los spots de difracción (figura 3.8 (b)) y cuya densidad aumenta con el aumento de la deformación por ECAP. La figura 3.9 muestra detalles a mayores aumentos de las dislocaciones libres o agrupadas en células en el interior de los bloques. Al comparar estas imágenes de MET con los valores medidos de tamaño de grano a partir de las imágenes de MEB se observa que estos corresponden con los tamaños de subgranos, permitiendo

comprender que dichas medidas representan varios niveles microestructurales, es decir, granos y subgranos con distintas desorientaciones en sus fronteras.

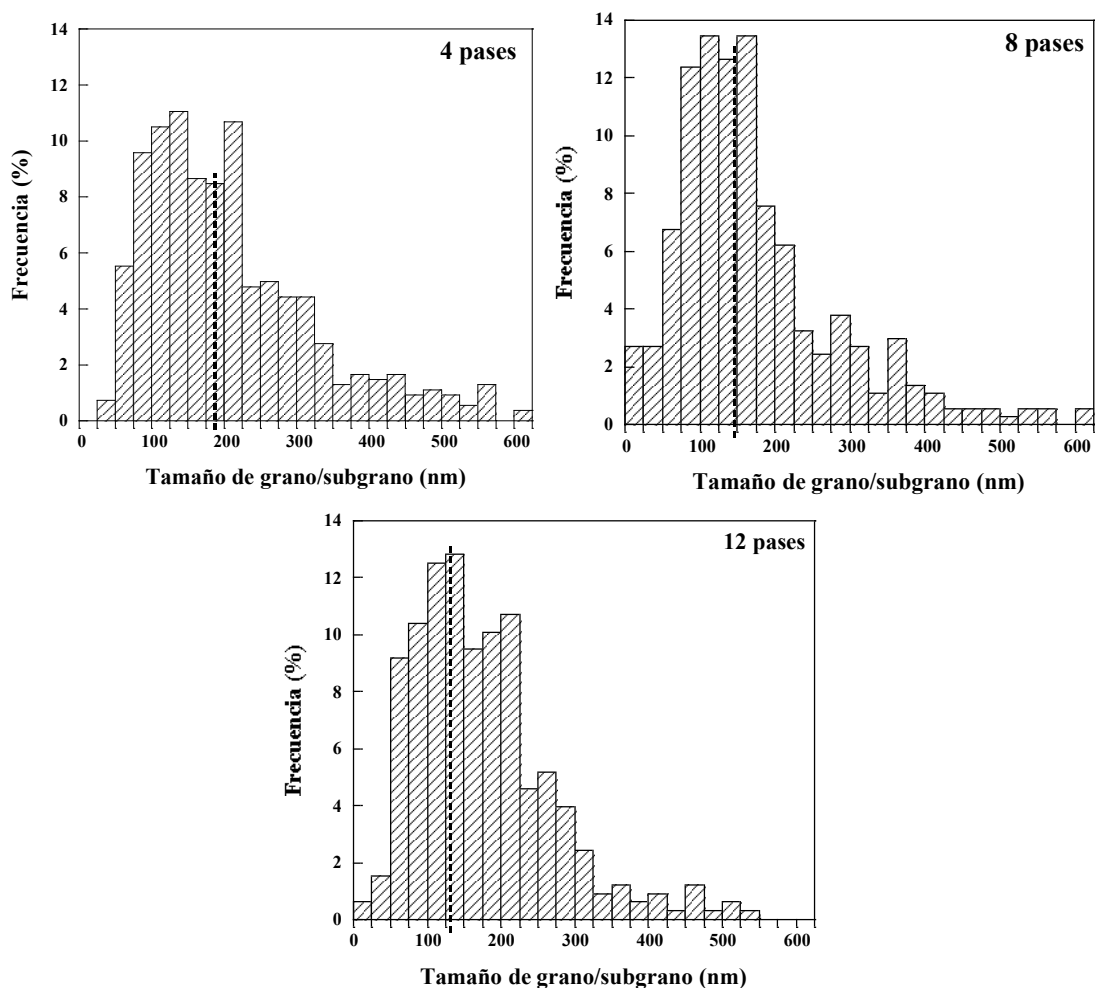


Figura 3.7 Distribuciones de tamaño de grano de los materiales solubilizados sometidos a 4, 8 y 12 pases ECAP a temperatura ambiente. Se señalan con líneas discontinuas los valores de la mediana.

Las medidas de desorientación angular realizadas mediante EBSD demuestran que existe un amplio rango de desorientaciones angulares entre fronteras y que la mayoría son de bajo ángulo. A modo de ejemplo, en la figura 3.10 (a) se muestra un mapa de EBSD obtenido después de 4 pases ECAP junto con el histograma de distribución de desorientación angular correspondiente (figura 3.10 (b)). En el mapa de EBSD se señalan con líneas negras gruesas las fronteras de alto ángulo ($\theta > 15^\circ$) y con líneas blancas finas las fronteras de bajo ángulo ($\theta < 15^\circ$). Las distintas orientaciones cristalográficas de los granos se representan por los distintos colores siguiendo la convención habitual: [001] rojo; [101] verde; [111] azul. Como se observa en el histograma (figura 3.10 (b)) la distribución de desorientaciones es muy amplia, variando desde 2-3° (límite de detección) hasta los 62° y con aproximadamente un 80% de fronteras de bajo ángulo ($\theta < 15^\circ$).

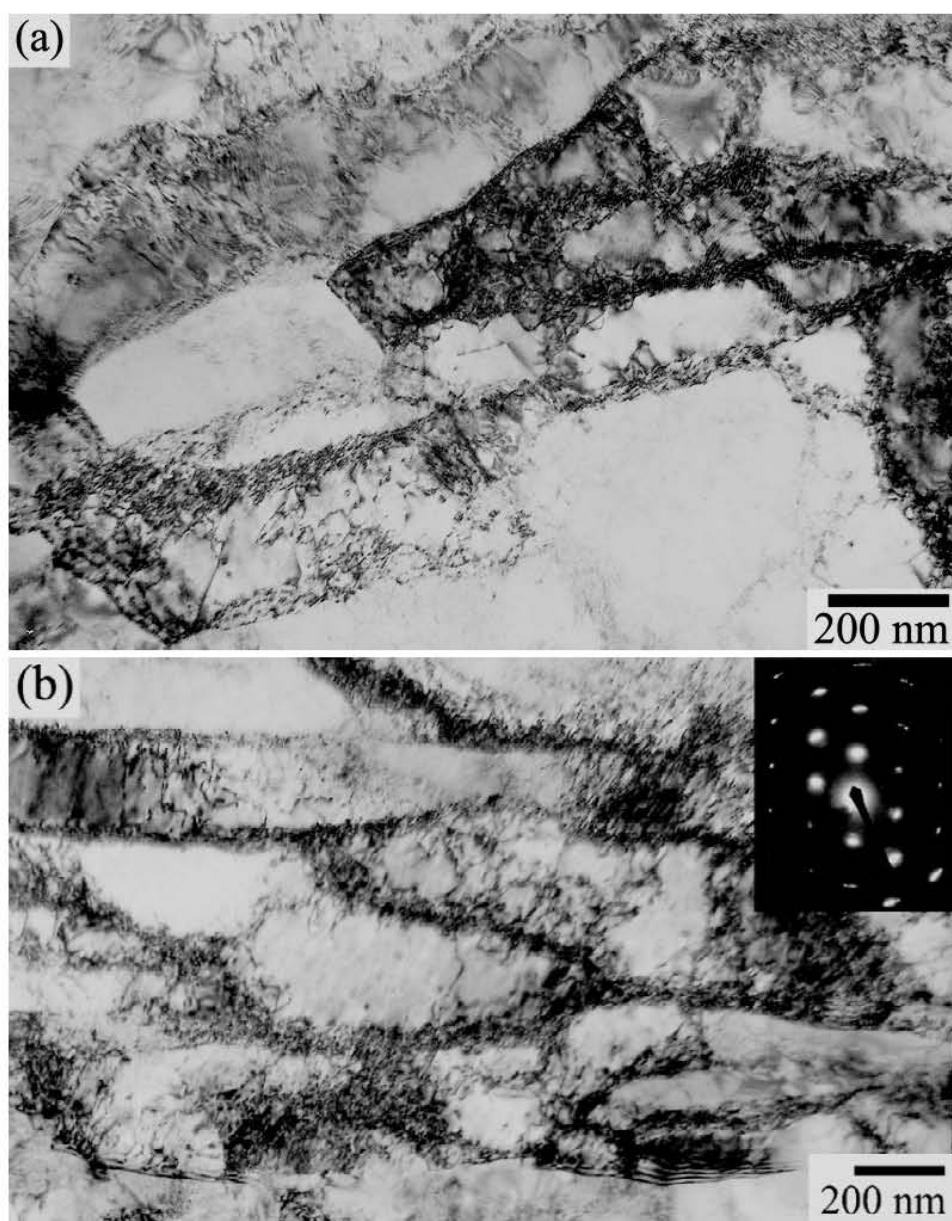


Figura 3.8 Imágenes de MET mostrando la estructura de dislocaciones de los materiales solubilizados procesados 8 y 12 pases (a y b, respectivamente) a temperatura ambiente.

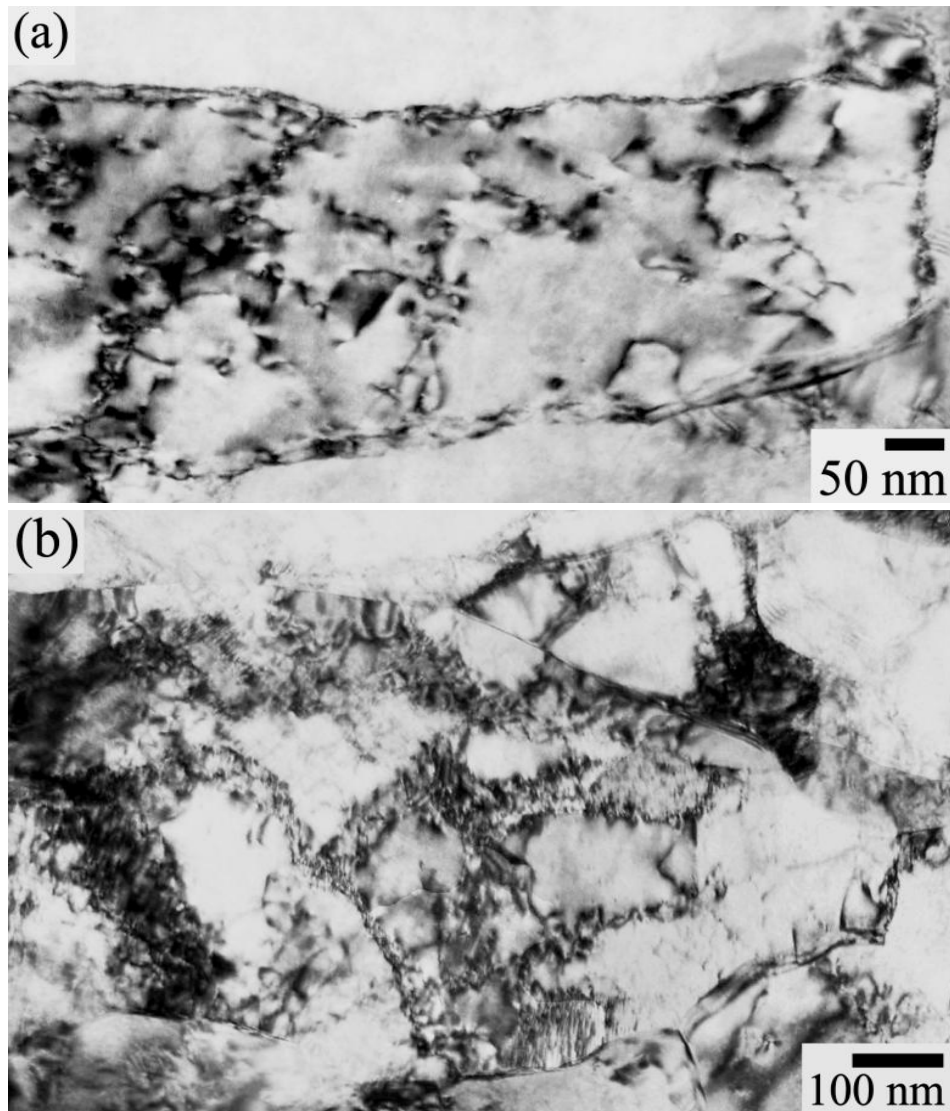


Figura 3.9 Imágenes de MET que muestran detalles de las dislocaciones libres o agrupadas en células en el interior de los subgranos del material solubilizado procesado 12 pases a temperatura ambiente.

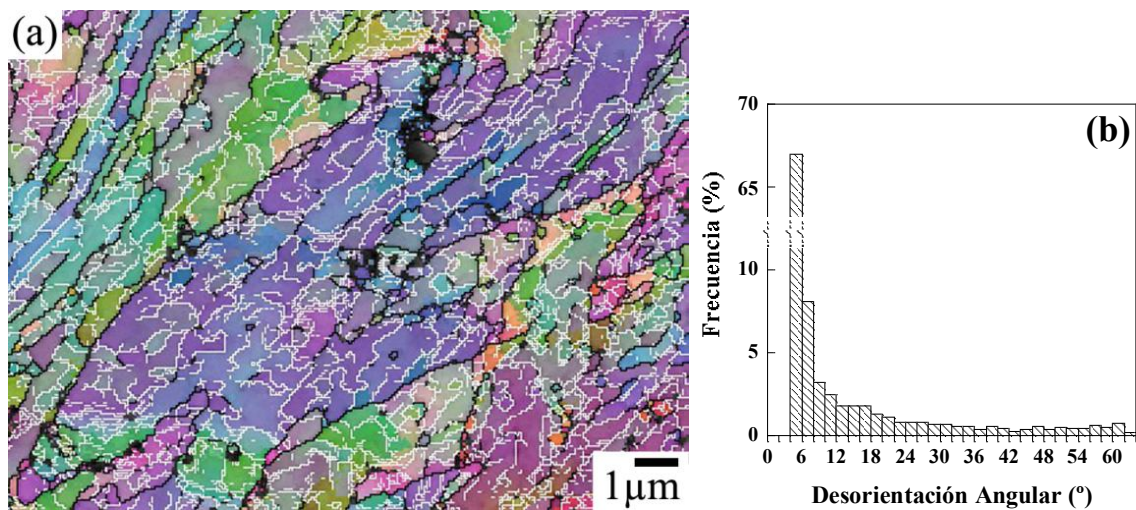


Figura 3.10 (a) Mapa de EBSD obtenido en el material solubilizado y sometido a 4 pases ECAP a temperatura ambiente. (b) Distribución correspondiente de desorientación angular en las fronteras.

3.3.2 Efecto de la temperatura de recocido en la evolución microestructural

(a) Microestructura de los materiales con recocidos previos al procesado

Después del tratamiento de solubilizado la aleación fue sometida a varios recocidos durante una hora a 450°C, 500°C, 600°C y 700°C para ser posteriormente procesada por ECAP a temperatura ambiente. En la figura 3.11 se muestran ejemplos de los precipitados que se obtienen a las distintas temperaturas de recocido que como se puede observar, tienen tamaño nanométrico, incluso para la temperatura más alta de recocido (700°C) y están distribuidos uniformemente por toda la matriz.

En la imagen de campo oscuro que se muestra en la figura 3.11 se observan los nanoprecipitados de Cr coherentes con la matriz y de tamaños entre 2-5 nm de diámetro que se obtienen con los recocidos a 450°C. La coherencia de estos precipitados se conoce debido a que el spot de difracción utilizado (111), del eje de zona [110] de la matriz cúbica centrada en las caras del cobre, coincide con el spot (111) de la fase metaestable c.c.c. de los precipitados de Cr, de acuerdo con estudios publicados anteriormente [2].

Con los recocidos a 500°C se obtienen precipitados ligeramente más grandes (3-8 nm), que mantienen la morfología esférica y siguen estando distribuidos homogéneamente en la matriz, tal y como se aprecia en la figura 3.11. Algunos de estos precipitados mostraron contraste de dos lóbulos, lo que permite conocer que siguen siendo coherentes con la matriz de Cu. El contraste de dos lóbulos ocurre debido a que el campo de tensiones alrededor de un precipitado esférico coherente produce una distorsión simétrica en los planos de la matriz de manera que en la dirección perpendicular al vector de difracción utilizado se observa una línea de contraste nulo. Así se observa una imagen de dos lóbulos en lugar de una esfera.

Con el aumento de la temperatura de recocido a 600°C el tamaño medio de los precipitados aumenta hasta 10-12 nm de diámetro, y como se observa en la figura 3.11 siguen teniendo una morfología aproximadamente esférica. En el estudio de estos precipitados solo se observó contraste de lóbulos en los más pequeños, lo que evidencia que el crecimiento de los precipitados conduce a una pérdida de coherencia con la matriz. Por último en la figura 3.11 se muestran los precipitados obtenidos con el recocido realizado a 700°C. Estos

precipitados tienen un diámetro de 18-20 nm y una morfología variada, los más pequeños tienden a ser esféricos y los más grandes son más alargados.

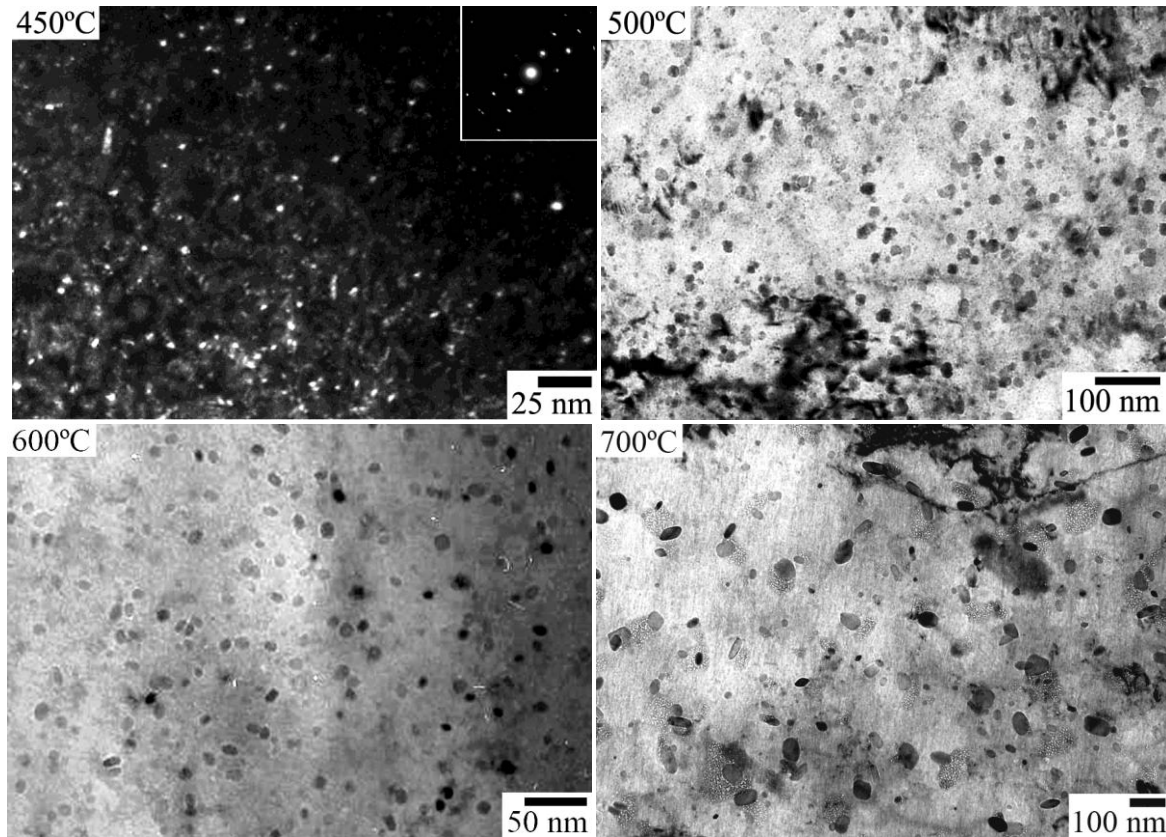


Figura 3.11 Imágenes de MET de la precipitación que se produce al recocer el material en estado solubilizado durante una hora a 450°C (campo oscuro), 500°C, 600°C y 700°C.

Conociendo que en las imágenes de campo oscuro solo se ven los precipitados coherentes, o sea los más pequeños, se prefirió cuantificar el tamaño de los precipitados a partir de imágenes de campo claro en condiciones de contraste de fase, empleando también técnicas de análisis cuantitativo de imagen y estadística descriptiva (ver detalles de las medidas en §2.4.4). Estas confirman que en el caso de los recocidos a 450°C el tamaño medio es de $4 \pm 1,0$ nm, mientras que a 500°C, 600°C y 700°C es de $5,5 \pm 1,0$ nm, $12 \pm 1,0$ nm y $18 \pm 1,0$ nm, respectivamente. Estos valores medios representativos del tamaño de precipitados se obtuvieron a partir del cálculo de la mediana. Como ejemplo se muestran en la figura 3.12 las distribuciones de diámetro de precipitados obtenidas con los recocidos de 500°C y 600°C, en los que se señala el valor de la mediana con líneas discontinuas.

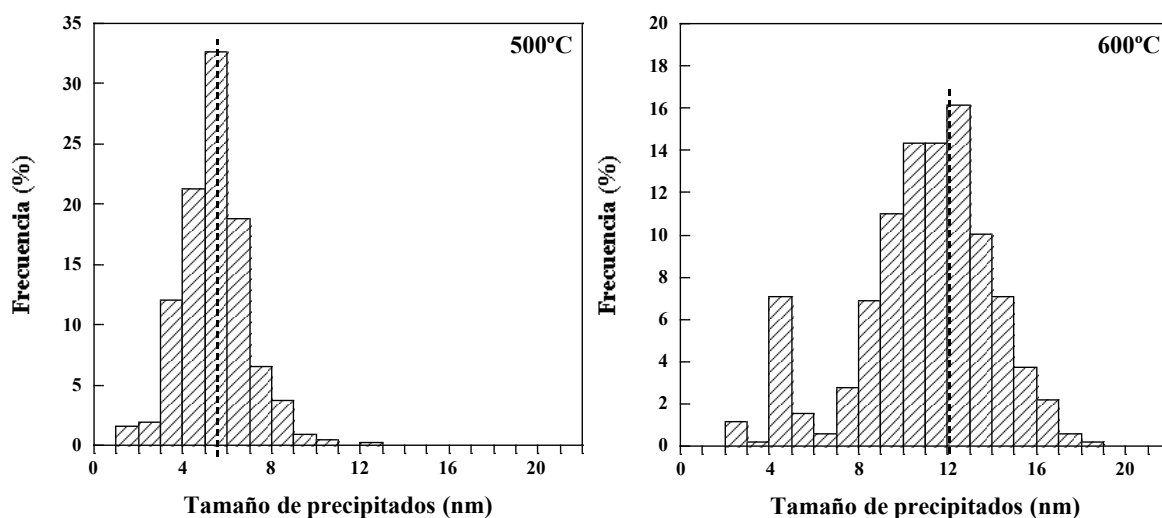


Figura 3.12 Distribuciones de tamaño de precipitados obtenidas en los materiales solubilizados recocidos durante una hora a 500°C y 600°C. Se señalan con líneas discontinuas los valores de la mediana.

Después del procesado ECAP de estos materiales recocidos, el estudio mediante MEB (figura 3.13) muestra una microestructura de granos muy fina, del mismo orden de magnitud que la de los materiales procesados en estado solubilizado, antes descritos. Esta microestructura de manera similar se caracteriza por ser homogénea y con granos bastante equiaxiales.

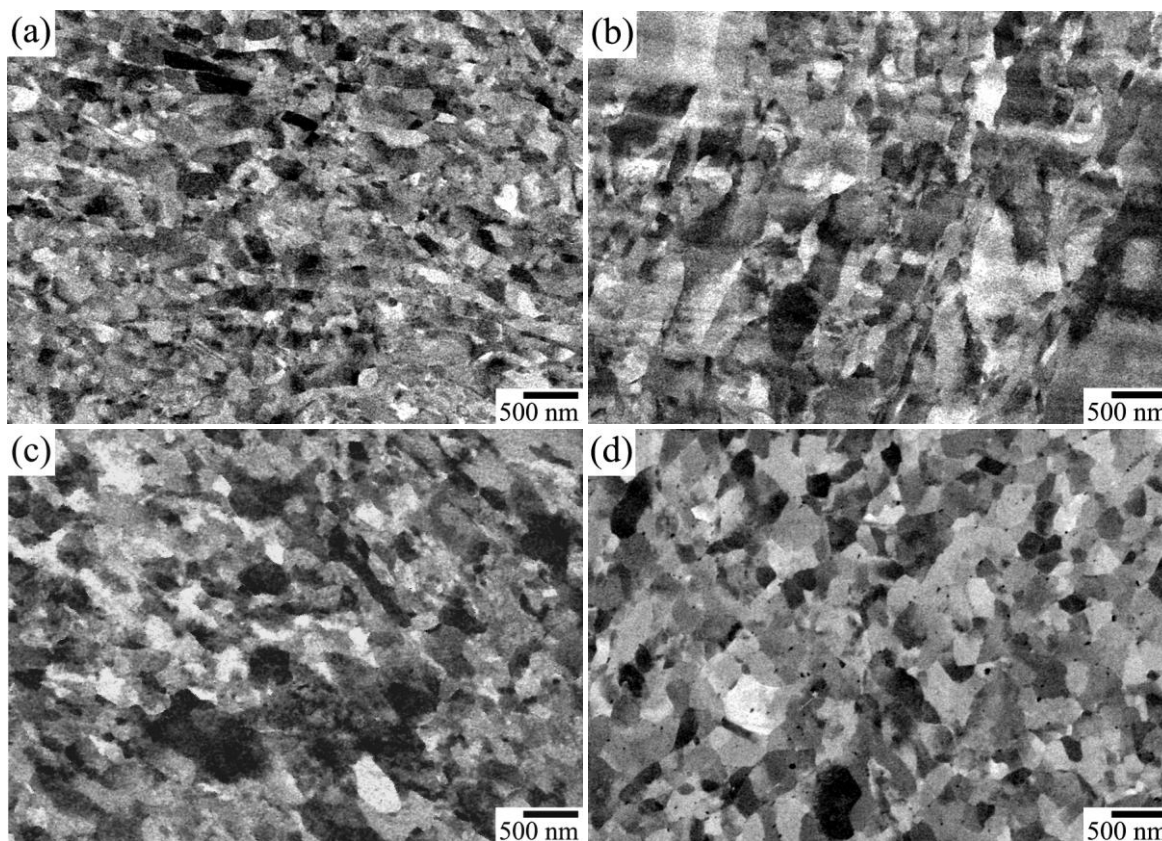


Figura 3.13 Imágenes MEB de electrones retrodispersados de los materiales recocidos durante una hora a 500°C (a), 600°C (b) y 700°C (c) y sometidos a 4 pases ECAP a temperatura ambiente.

Las medidas de tamaño de grano realizadas a partir de algunas de estas imágenes obtenidas después de 4 pases ECAP evidencian que los materiales deformados en estado recocido a 450°C y 500°C tienen tamaños de granos más finos (130 ± 25 nm y 152 ± 25 nm, respectivamente) que los materiales deformados en estado solubilizado (186 ± 25 nm), o en estado recocido a 600°C y 700°C (180 ± 25 y 199 ± 25 , respectivamente). A pesar de estas ligeras diferencias, las distribuciones de tamaño de grano de estos materiales son muy similares a las obtenidas en los materiales procesados en estado solubilizado, como se muestra en los histogramas de la figura 3.14.

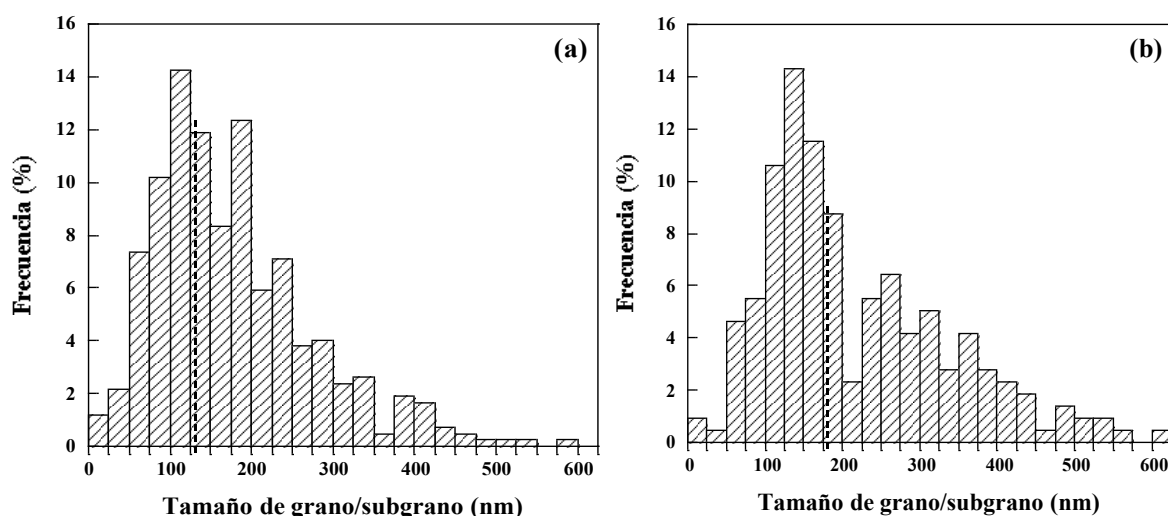


Figura 3.14 Distribución de tamaños de grano/subgrano de los materiales recocidos durante una hora a 450°C (a) y a 600°C (b) y sometidos a 4 pases ECAP a temperatura ambiente. Se señalan con líneas discontinuas los valores de la mediana.

En la figura 3.15 y 3.16 se muestran imágenes obtenidas mediante MET de las estructuras de dislocaciones y de la precipitación después del procesado. Como se observa la estructura de subgranos, delimitados por paredes densas de dislocaciones y subdivididos por dislocaciones agrupadas en células sigue caracterizando la microestructura, pero esta vez se observan las dislocaciones libres interactuando con los precipitados nanométricos. Esta interacción se evidencia en la figura 3.16 a mayores aumentos, donde además se aprecia cómo a pesar de que los nano-precipitados bloquean el movimiento de las dislocaciones, estos no impiden que las dislocaciones se agrupen en células. Se destacan con flechas dos ejemplos de dicha interacción precipitado-dislocación.

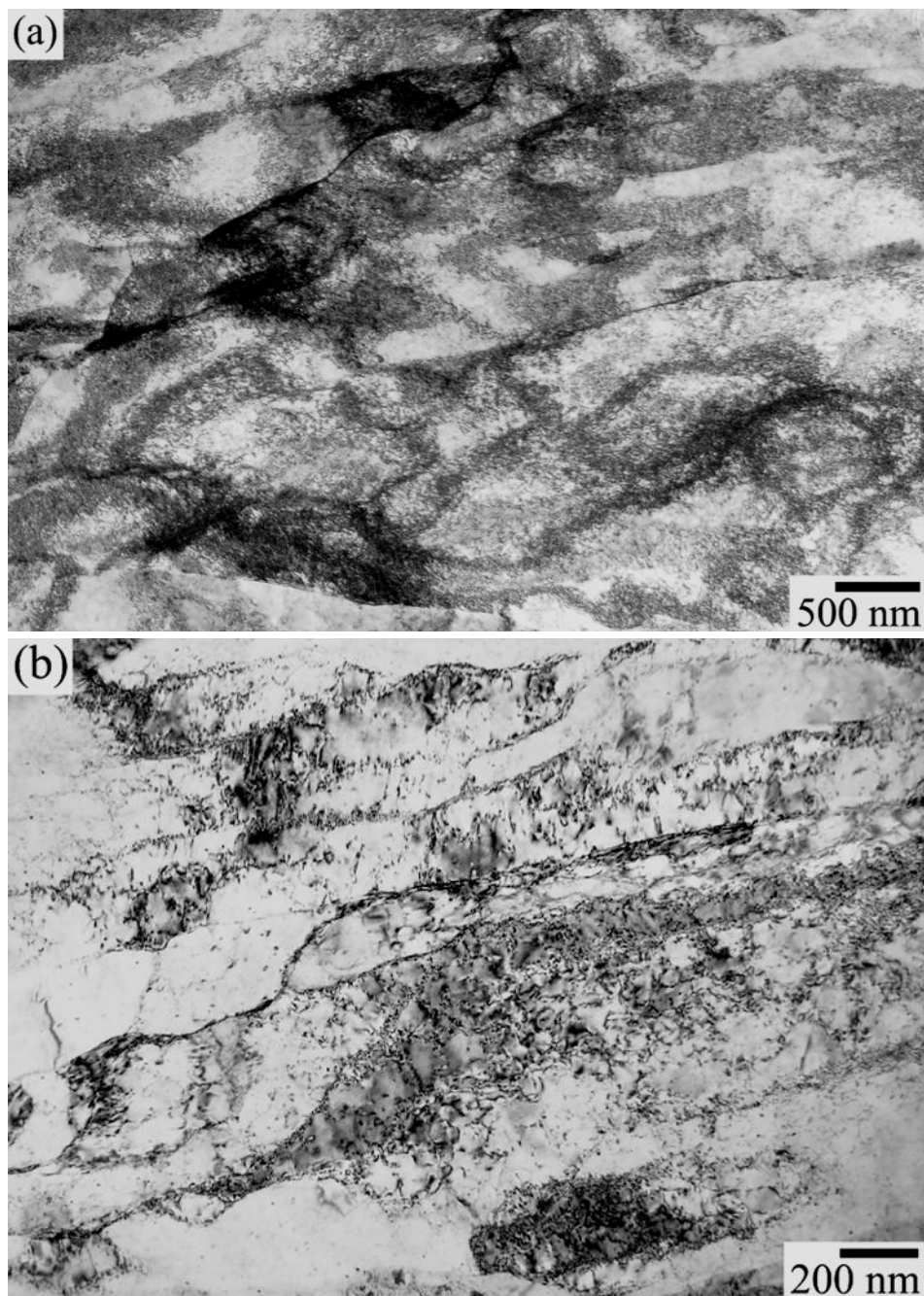


Figura 3.15 Imágenes MET de los materiales recocidos a 500°C (a) y a 600°C (b) y procesados 4 pases ECAP a temperatura ambiente.

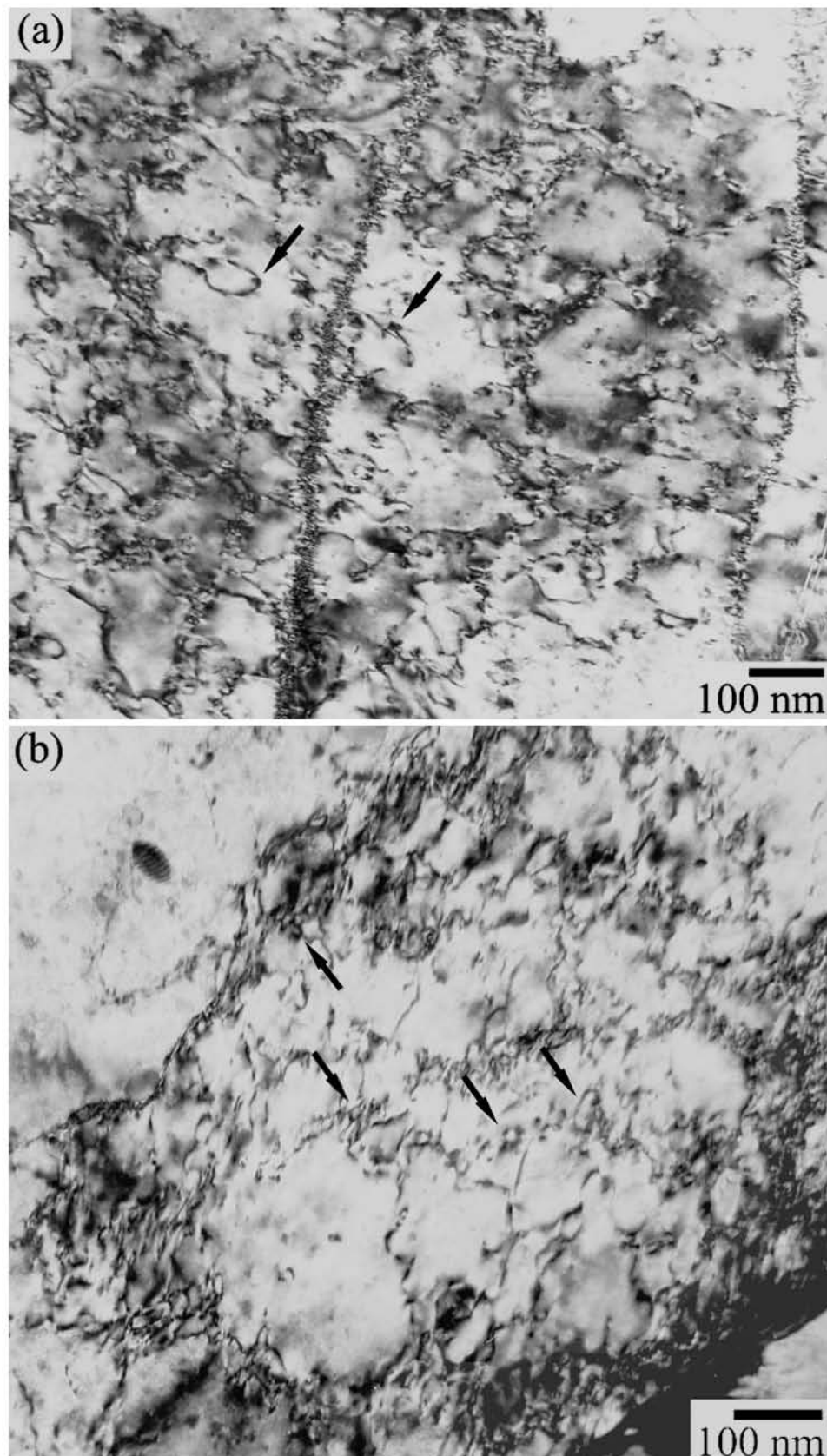


Figura 3.16 Imágenes MET de los materiales recocidos a 600°C (a) y 700°C (b) y sometidos a 4 pases ECAP a temperatura ambiente, que muestran los detalles de las dislocaciones libres o agrupadas en células en el interior de los subgranos y su interacción con los nano-precipitados. Algunas de las interacciones se señalan con flechas.

Debido a que durante el procesamiento ECAP puede que los precipitados sean cizallados e incluso redisueltos, se consideró necesario volver a cuantificar el tamaño de los precipitados después del procesamiento. El resultado las medidas de los materiales recocidos a 500°C, 600°C y 700°C se muestra en los histogramas de la figura 3.17, los cuales pueden ser comparados con los mostrados en la figura 3.12 obtenidos antes de procesar los materiales recocidos. Como se observa (figuras 3.12 y 3.17) la distribución de nano-precipitados que se obtiene con los recocidos a 500°C varía con el procesamiento, disminuyendo ligeramente el tamaño medio de los precipitados de 5-6 nm a aproximadamente 4 nm después de ECAP; mientras que la distribución de precipitados (considerablemente más grandes que a 500°C) que se obtiene a 600°C es muy similar antes y después del procesamiento.

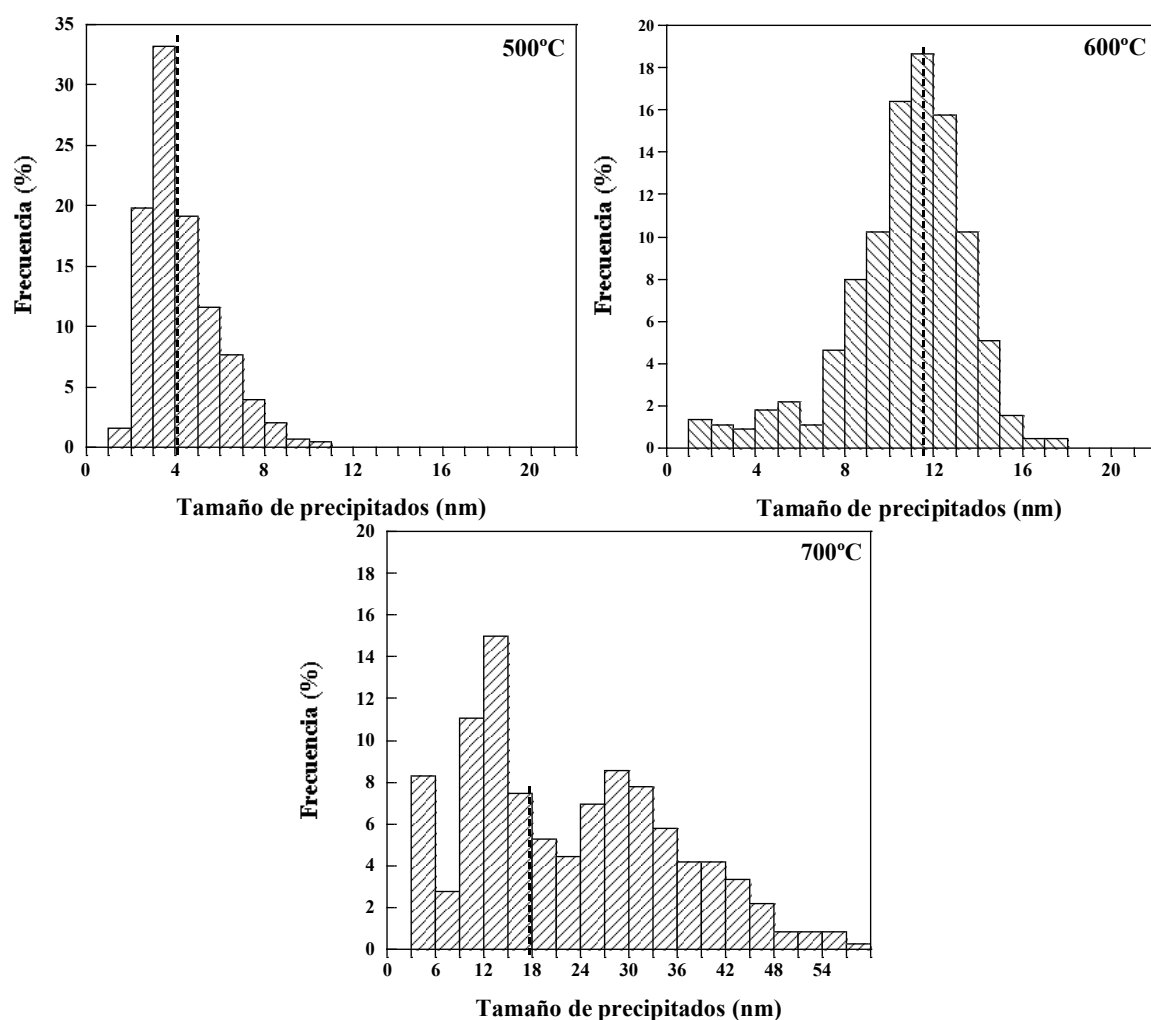


Figura 3.17 Distribución de tamaño de precipitados obtenidas en los materiales recocidos durante una hora a 500°C, 600°C y 700°C y sometidos posteriormente a 4 pases ECAP a temperatura ambiente. Se señalan con líneas discontinuas los valores de la mediana.

Con respecto a la caracterización de estos precipitados es importante destacar que debido a la alta densidad de dislocaciones presentes las medidas se realizaron siempre con los precipitados en contraste de fase, evitando el contraste de difracción que permite visualizar las dislocaciones pero cuya presencia impide visualizar los precipitados, especialmente los más pequeños y afectando así las medidas. Todos los valores de tamaño de precipitados, al igual que los de grano/subgrano medidos se resumen también en la tabla 3.2.

(b) Efecto de los recocidos posteriores al procesamiento del material solubilizado

Los materiales deformados a temperatura ambiente en estado solubilizado fueron sometidos a recocidos posteriores a temperaturas de 450°C, 500°C, 600°C y 700°C durante una hora, similares a los realizados previos al procesamiento, descritos anteriormente. Imágenes representativas de estos materiales obtenidas mediante MEB se muestran en la figura 3.18. Se ha observado que a 450°C, 500°C y 600°C la microestructura crece ligeramente y de manera homogénea, sin indicios de crecimiento de grano anormal o recrystalización. A diferencia de esto, después de una hora de recocido a 700°C se observa un material (figura 3.18 (d)) con granos han crecido considerablemente hasta un tamaño medio de 2-3 μm y que presentan una alta densidad de maclas en su interior.

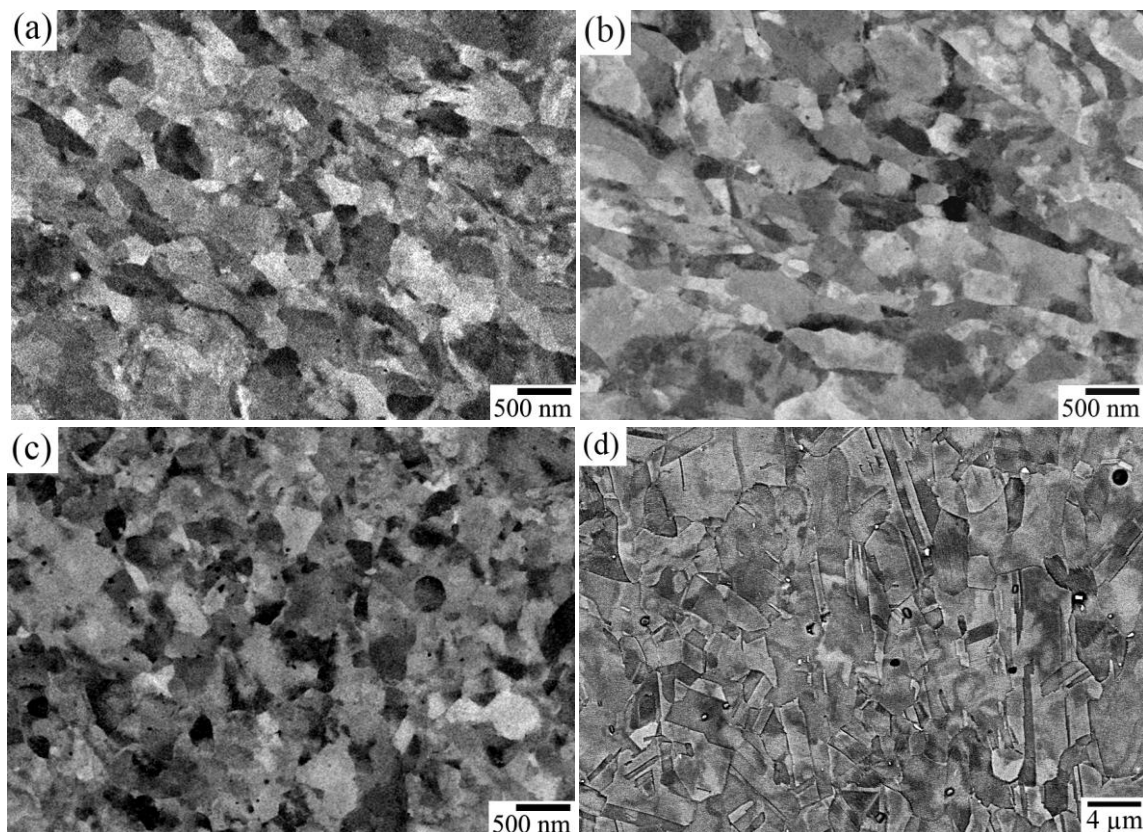


Figura 3.18 Imágenes MEB de electrones retrodispersados de los materiales solubilizados, sometidos a 4 pases ECAP a temperatura ambiente y recocidos a 450°C (a), 500°C (b), 600°C (c) y 700°C (d).

En la figura 3.19 se muestran los histogramas de distribución de tamaño de grano de los materiales sometidos a 4 pases y recocidos posteriormente, donde se aprecia que efectivamente el tamaño de grano solo crece ligeramente a 199 ± 25 , 247 ± 25 , 192 ± 25 después de los recocidos a 450°C , 500°C y 600°C , respectivamente y que crece considerablemente ($2,7\pm 0,25\ \mu\text{m}$) a 700°C . En la tabla 3.2 se resumen estos valores de tamaño de grano y los del resto de materiales recocidos después del procesado.

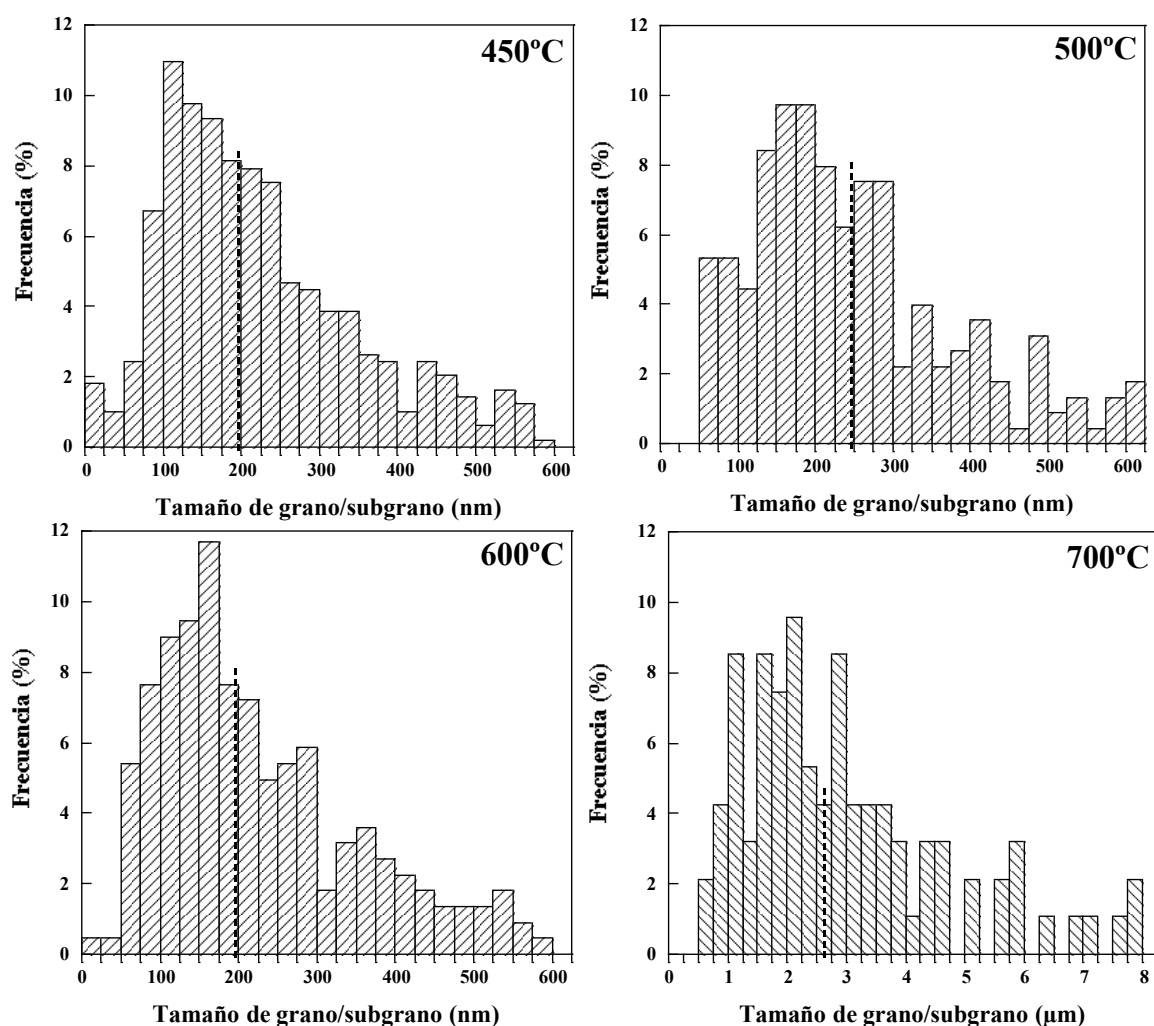


Figura 3.19 Ejemplos de distribuciones de tamaño de grano de materiales solubilizados procesados hasta 4 pases a temperatura ambiente y recocidos a distintas temperaturas. Se señalan con líneas discontinuas los valores de la mediana.

El estudio mediante MET de los materiales recocidos a 450°C , 500°C y 600°C muestra una microestructura parcialmente recuperada, donde las fronteras que limitan la estructura de bloques de células están algo más definidas, aunque cualitativamente no se aprecia una reducción de la densidad de dislocaciones en el interior de los granos (figuras 3.20 y 3.21). En el caso del material recocido a la más alta temperatura (700°C) se observa una microestructura de granos grandes, con una estructura de células de dislocaciones en su

interior muy bien definida y que se encuentran ancladas por los precipitados (figura 3.20 (c)). Además, en la figura 3.21 (b) se observa como todavía quedan dislocaciones libres en el interior de los granos.

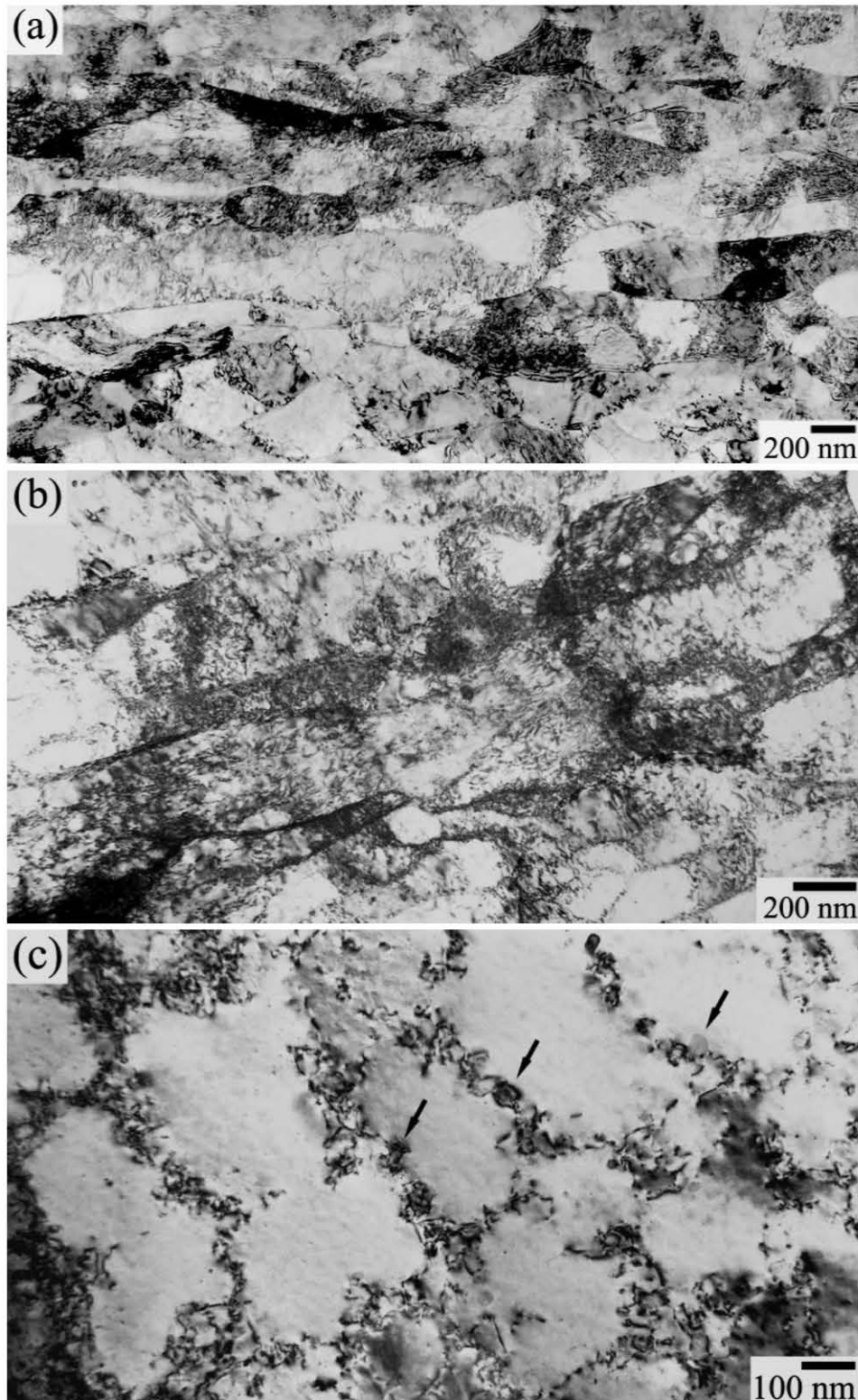


Figura 3.20 Imágenes MET de algunos materiales procesados en estado solubilizado a temperatura ambiente y recocidos posteriormente durante una hora a 500°C (a), 600°C (b) y 700°C (c). Se señalan con flechas ejemplos de precipitados anclando las dislocaciones en el material recocido a 700°C (c).

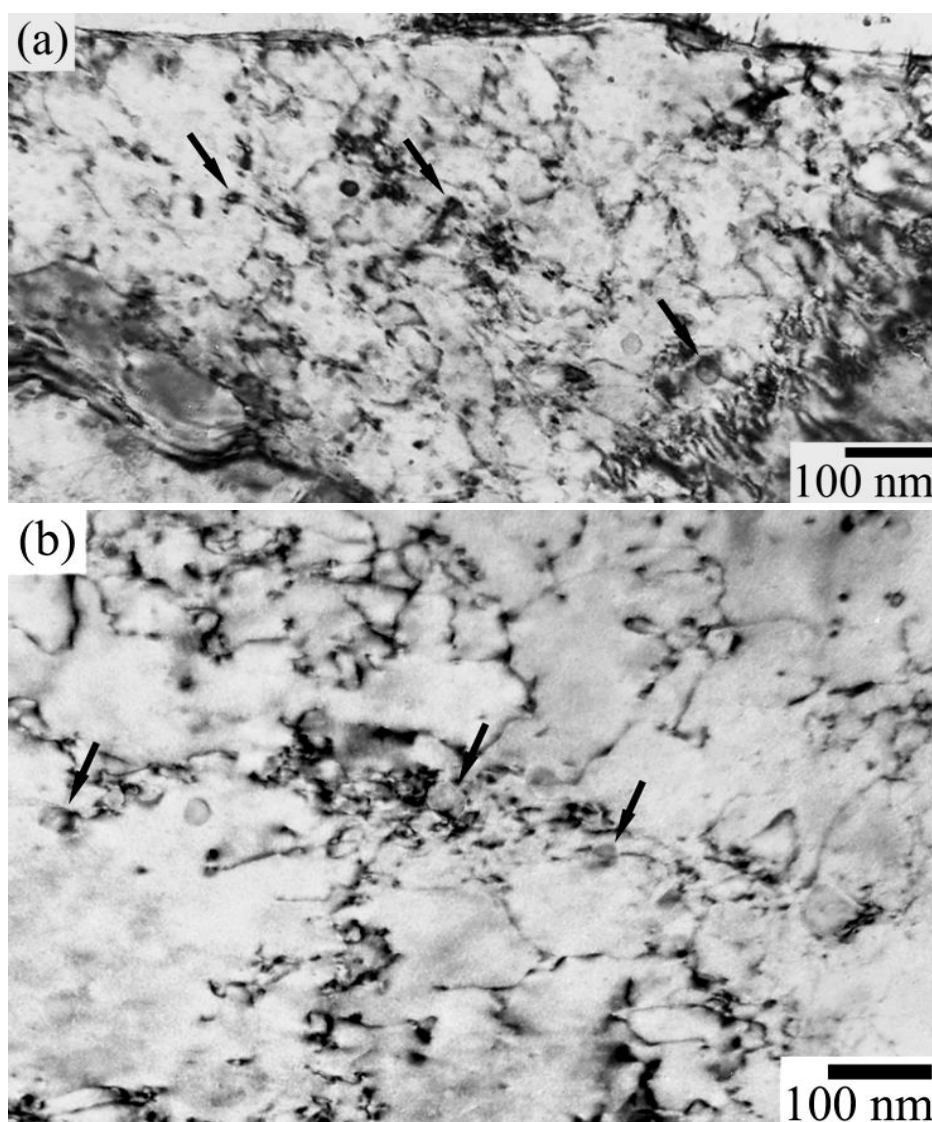


Figura 3.21 Imágenes MET que muestran detalles de las dislocaciones y los precipitados en el interior de los subgranos de los materiales solubilizados, procesados a temperatura ambiente y recocidos a 600°C (a) y 700°C (b). Se señalan con flechas algunos precipitados anclados en las dislocaciones.

Las observaciones de MET además mostraron que la precipitación producida al recocer tanto los materiales procesados 4 pases (figura 3.22), como los más deformados sometidos a 8 y 12 pases, es muy similar a la obtenida con los mismos recocidos realizados antes del procesado. En ambos casos se obtiene una distribución uniforme de precipitados por toda la matriz, con tamaño y morfología semejantes. Por ejemplo, después de los recocidos a 500°C, 600°C y 700°C del material procesado 4 pases se obtienen valores de tamaño de precipitados de $4,5 \pm 1,0$ nm, $12 \pm 1,0$ nm y $15 \pm 1,0$ nm, respectivamente, lo cual se puede considerar dentro del mismo rango de precisión que los valores obtenidos con la precipitación previa al procesado ECAP. El resto de tamaños de precipitados obtenidos para los distintos materiales y temperaturas de recocidos se resumen en la tabla 3.2 al final de esta sección. Además, al comparar los histogramas de las figuras 3.17 y 3.23 se aprecia

que las distribuciones de tamaño de precipitados obtenidas antes y después del procesado ECAP también son similares, a excepción de las obtenidas con los recocidos a 600°C donde se aprecia una distribución mucho más amplia cuando el recocido se realiza después del procesado.

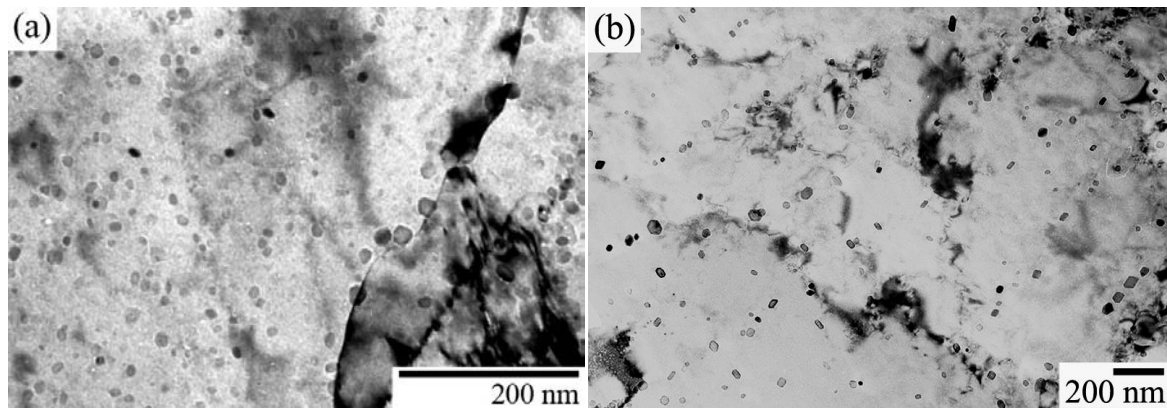


Figura 3.22 Ejemplos de los precipitados obtenidos con los recocidos de una hora a 600°C (a) y 700°C (b) posteriores al procesado a temperatura ambiente de los materiales solubilizados.

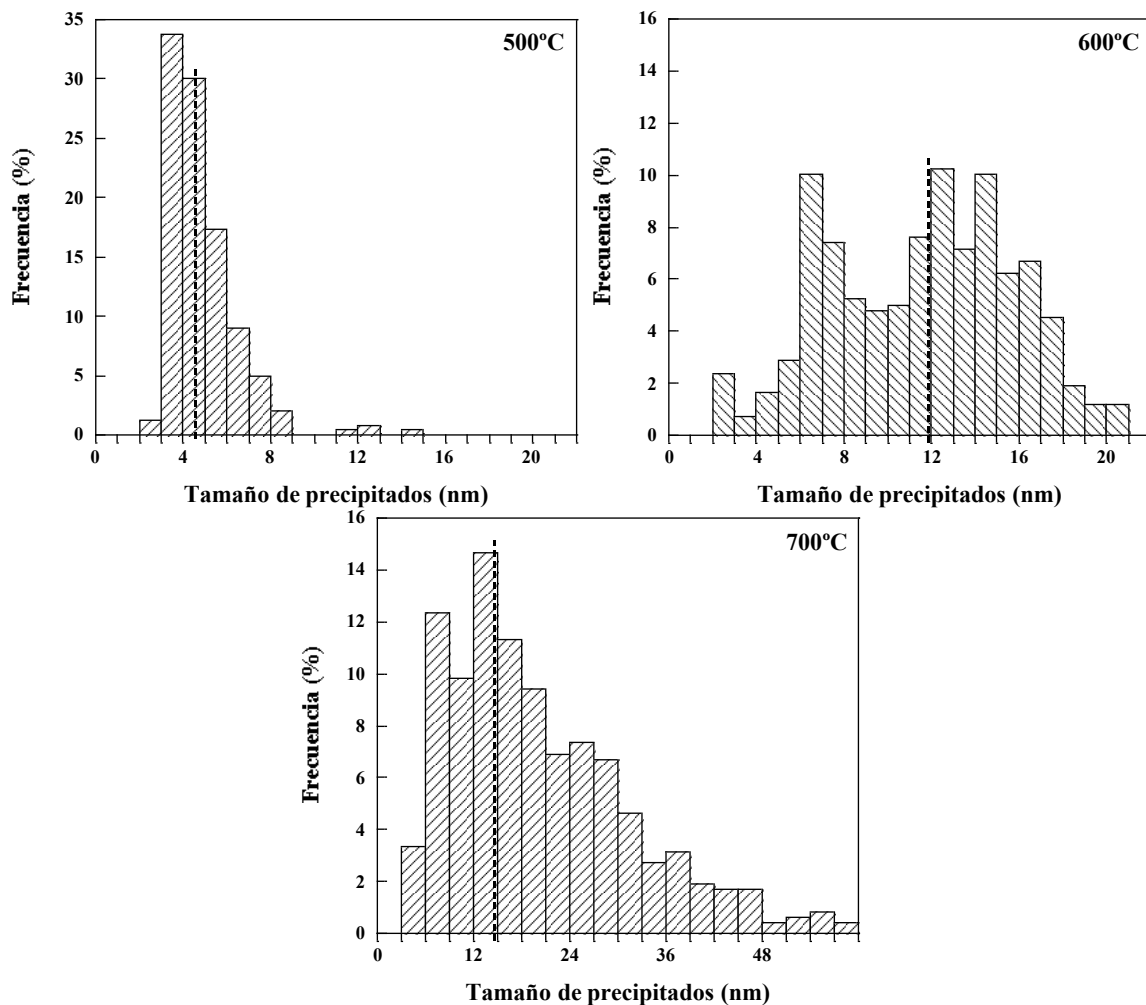


Figura 3.23 Distribución de tamaño de precipitados de los materiales solubilizados sometidos a 4 pases ECAP a temperatura ambiente y posteriormente recocidos durante una hora a 500°C, 600°C y 700°C. Se señalan con líneas discontinuas los valores de la mediana.

3.3.3 Procesado ECAP a alta temperatura

(a) Procesado a 450°C del material solubilizado

Los estudios microestructurales mediante MEB de los materiales procesados a 450°C muestran que a pesar de la muy alta temperatura de procesamiento todos los materiales presentan una microestructura homogénea con granos muy finos y equiaxiales, del mismo orden de magnitud que la obtenida a temperatura ambiente (figura 3.24). Los histogramas de tamaño de grano/subgrano de la figura 3.25 muestran, de manera similar a la de los materiales procesados a temperatura ambiente, una distribución tipo log-normal con la mayor fracción de tamaños de grano por debajo de 300 nm. Los valores de tamaño de grano (mediana) medidos después de 4 y 8 pases a 450°C son 157 ± 25 nm y 215 ± 25 nm, respectivamente.

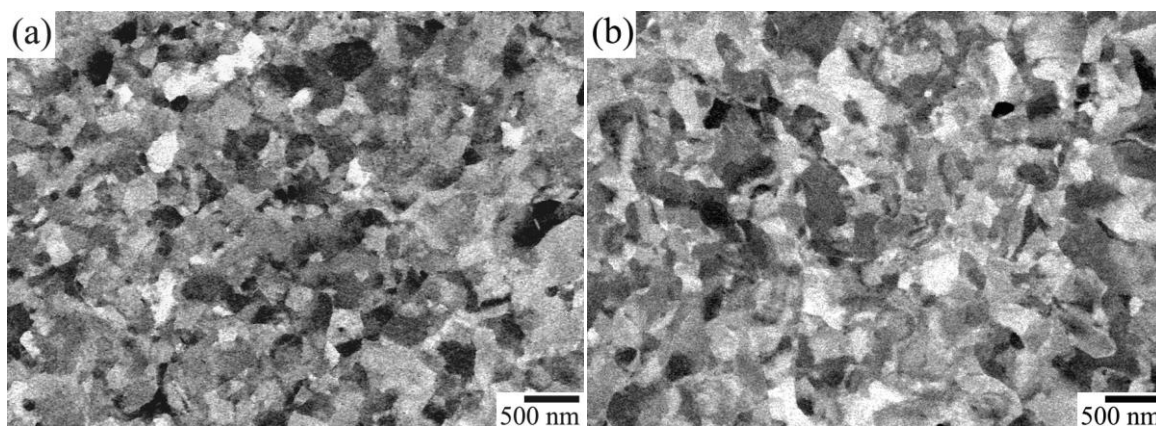


Figura 3.24 Imágenes MEB de electrones retrodispersados de los materiales solubilizados y procesados 4 y 8 pases ECAP a 450°C (a y b, respectivamente).

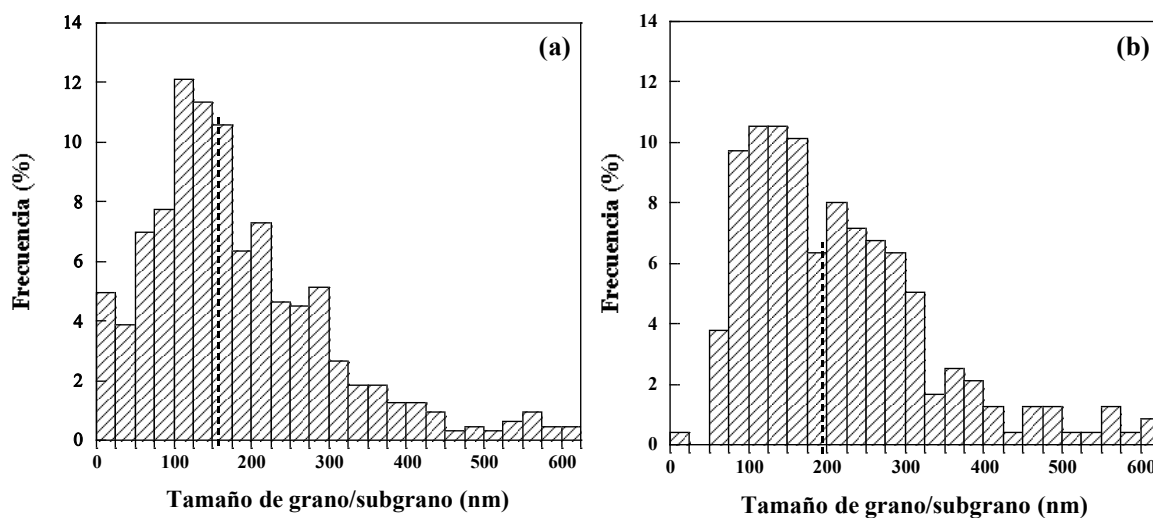


Figura 3.25 Distribución de tamaño de grano de los materiales solubilizados y procesados a 4 y 8 pases ECAP a 450°C (a y b, respectivamente). Se señalan con líneas discontinuas los valores de la mediana.

Las observaciones de MET en los materiales procesados a 450°C muestran una microestructura ligeramente diferente, en este caso los granos/subgranos son más equiaxiales, delimitados por fronteras bien definidas que en ocasiones muestran contraste de franjas característico de fronteras de alto ángulo (figura 3.26 (a y b)). El interior de estos granos no está libre de dislocaciones, pero al ser difícil estimar su densidad, al igual que en los materiales procesados a menor temperatura, solo se puede apreciar cualitativamente que la densidad de dislocaciones sigue siendo alta (figura 3.27 (a)).

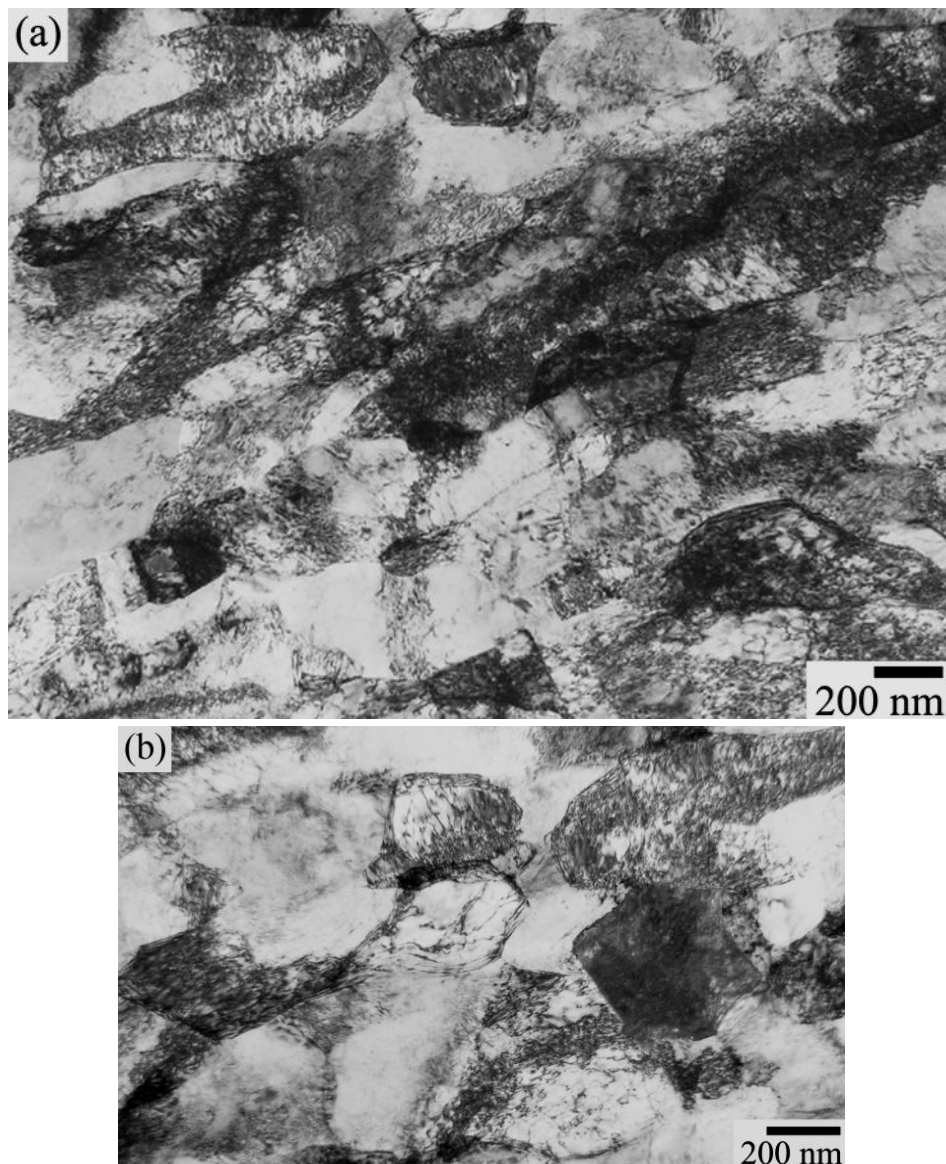


Figura 3.26 Ejemplos de la microestructura del material solubilizado procesado 8 pases ECAP a 450°C.

Durante el estudio de la precipitación de los materiales procesados a 450°C tampoco se detectó ninguna heterogeneidad en la distribución de los precipitados. En cuanto a la morfología y tamaño de los precipitados que se producen se observa que después de 8

pases la precipitación es similar a la obtenida con los recocidos a 450°C de los materiales procesados a temperatura ambiente. En este sentido es importante mencionar que después de 8 pases ECAP a 450°C el material ha estado sometido a esa temperatura aproximadamente una hora, lo que es equivalente a los recocidos de una hora a 450°C.

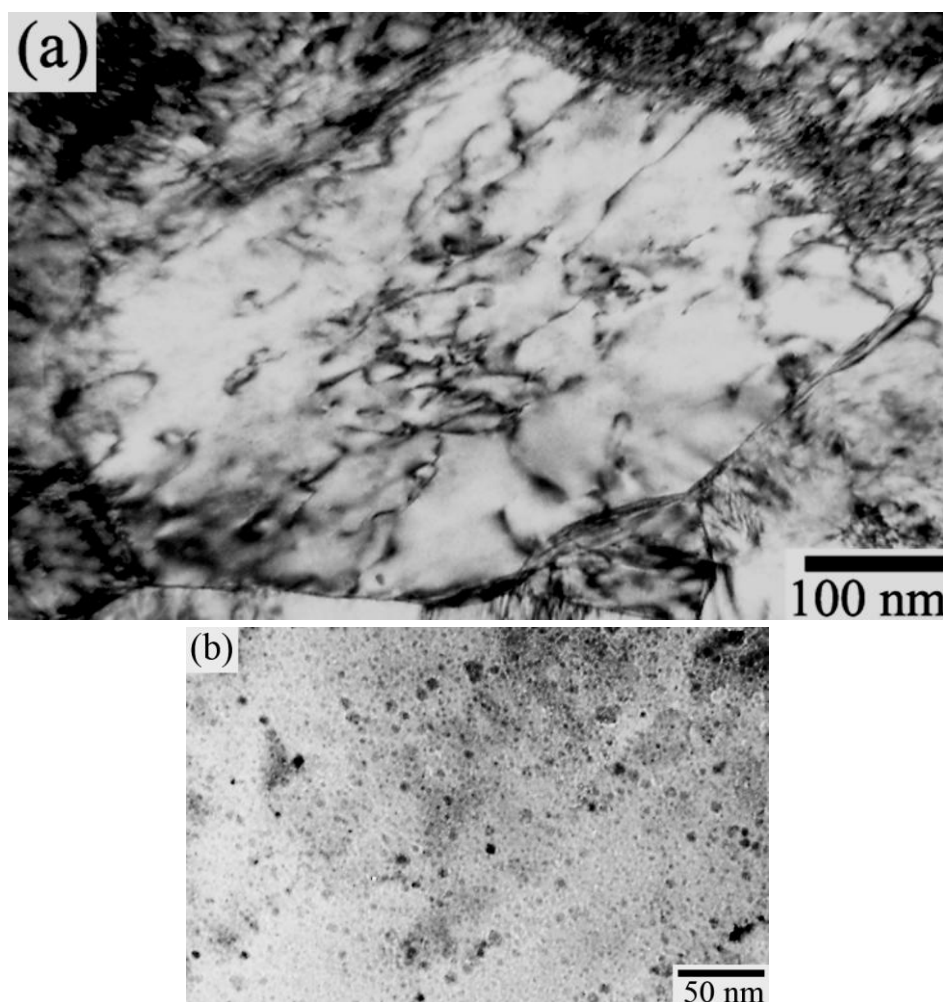


Figura 3.27 Imágenes MET del material solubilizado procesado 8 pases ECAP a 450°C que muestran detalles de las dislocaciones en contraste de difracción y los precipitados en contraste de fase en el interior de los subgranos (a y b, respectivamente).

(b) Procesado a 150°C y 300°C del material previamente recocido a 500°C

El estudio microestructural mediante MEB de los materiales recocidos durante una hora a 500°C y procesados 4 y 8 pases a 150°C y 300°C confirmó, una vez más, que el procesamiento ECAP a alta temperatura es capaz de producir una microestructura homogénea y submicrométrica de granos/subgranos bastante equiaxiales. Al igual que con los materiales procesados a temperatura ambiente, las microestructuras después de 4 y 8 pases son muy similares y los tamaños de granos son del mismo orden de magnitud. En la figura 3.28 se muestran ejemplos de los materiales procesados 4 pases a 150°C y 8 pases a 300°C en la

que se observa que las microestructuras obtenidas a ambas temperaturas de procesamiento son también muy similares, aunque ligeramente más fina a 150°C, donde se midió un tamaño de grano/subgrano aproximadamente 20 nm más pequeño después de 8 pases.

Las distribuciones de tamaño de grano/subgrano obtenidas después de 8 pases a 150°C y 300°C se presentan en la figura 3.29, en las que se señalan con líneas discontinuas los valores de la mediana (155±25 nm y 172±25 nm, respectivamente). Estas medidas y las realizadas en los materiales procesados 4 pases ECAP se resumen en la tabla 3.2.

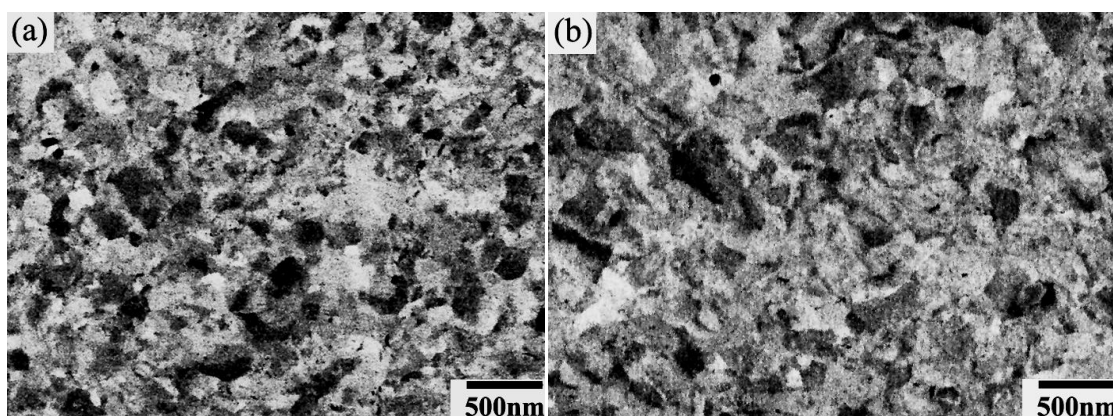


Figura 3.28 Imágenes MEB de electrones retrodispersados de los materiales recocidos a 500°C y procesados en caliente: (a) 4 pases a 150°C y (b) 8 pases a 300°C.

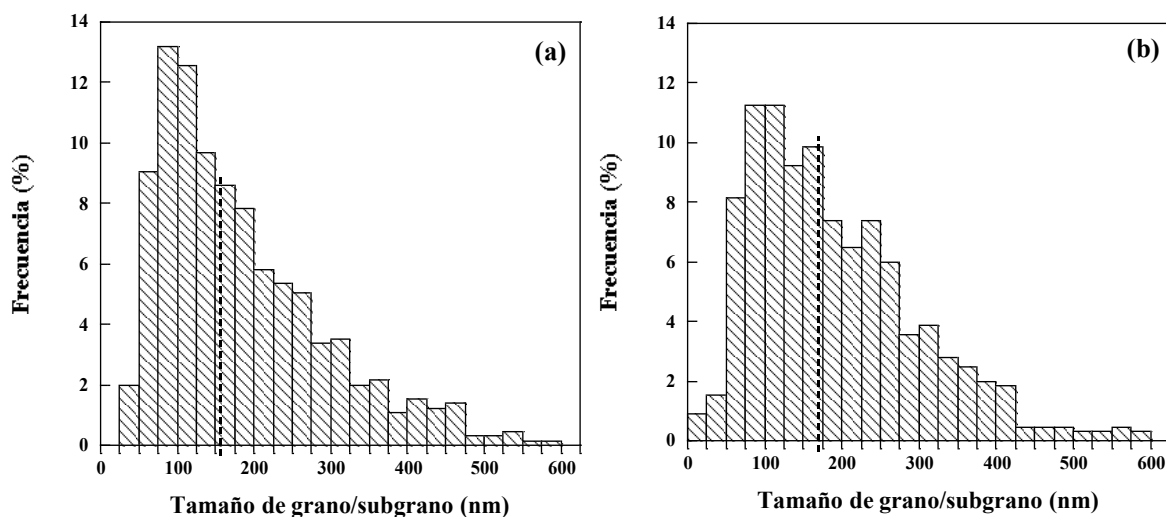


Figura 3.29 Ejemplos de distribución de tamaños de grano de los materiales recocidos a 500°C y procesados 8 pases a 150°C (a) y 300°C (b).

Las observaciones mediante MET corroboran que los procesados a 150°C y 300°C producen una microestructura de dislocaciones muy fina y similar a la de los materiales procesados a temperatura ambiente, en la cual la presencia de granos y subgranos subdivididos por células de dislocaciones sigue siendo predominante. Sin embargo, a pesar de que ambas microestructuras presentan estas similitudes se observan diferencias en la

morfología de los granos y subgranos, ya que estos son alargados en los materiales procesados a 150°C y bastante más equiaxiales a 300°C (ver figura 3.30).

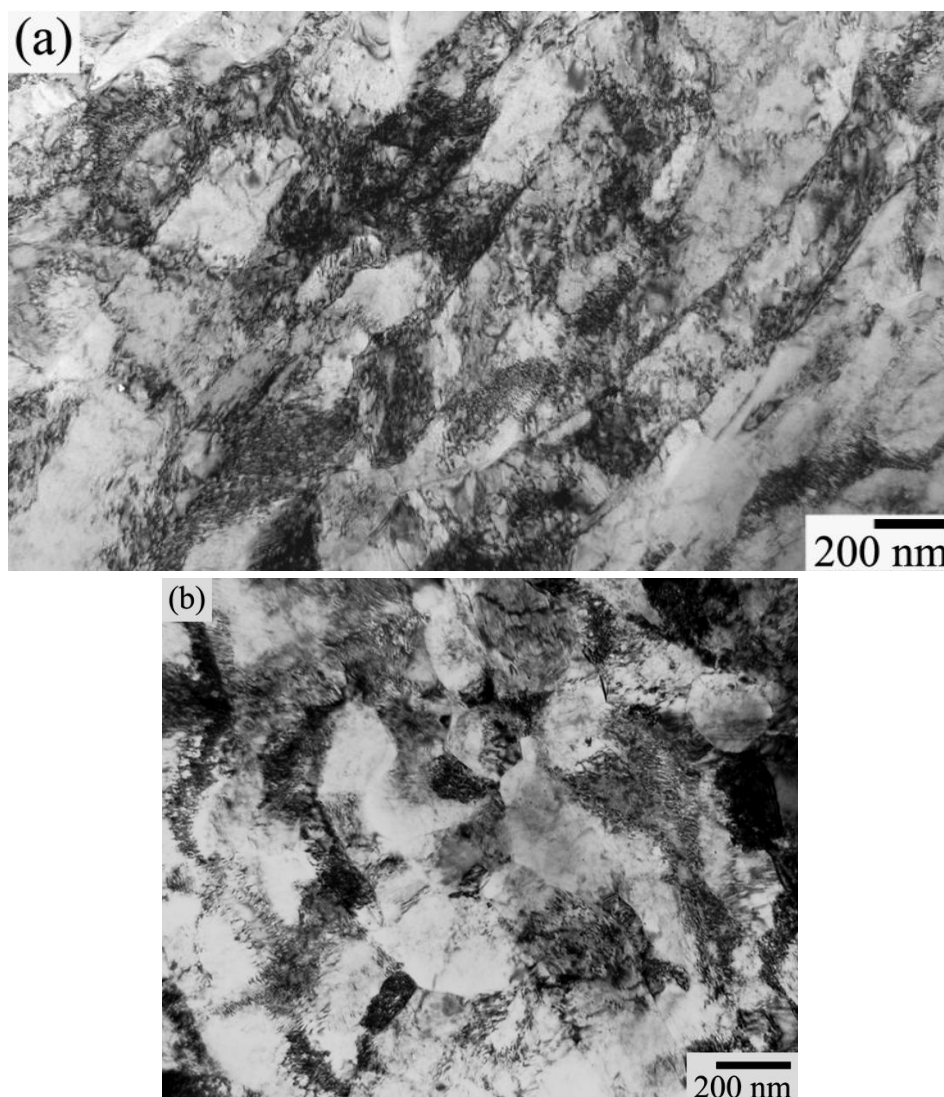


Figura 3.30 Ejemplos de la microestructura característica de los materiales recocidos durante una hora a 500°C y procesados 8 pases a 150°C (a) y 300°C (b).

Por otra parte, en las figuras 3.31 y 3.32 se muestran detalles de las dislocaciones y los precipitados en el interior de los subgranos. Como se aprecia la densidad dislocaciones sigue siendo bastante alta a pesar del aumento de la temperatura de procesado y los precipitados, al igual que en los materiales procesados a temperatura ambiente, se encuentran distribuidos uniformemente por toda la matriz. La cuantificación de los tamaños de estos precipitados muestra que el procesado con temperaturas de 150°C o 300°C modifica su tamaño de la misma manera que el procesado a temperatura ambiente, es decir, se reduce ligeramente hasta aproximadamente $4 \pm 1,0$ nm.

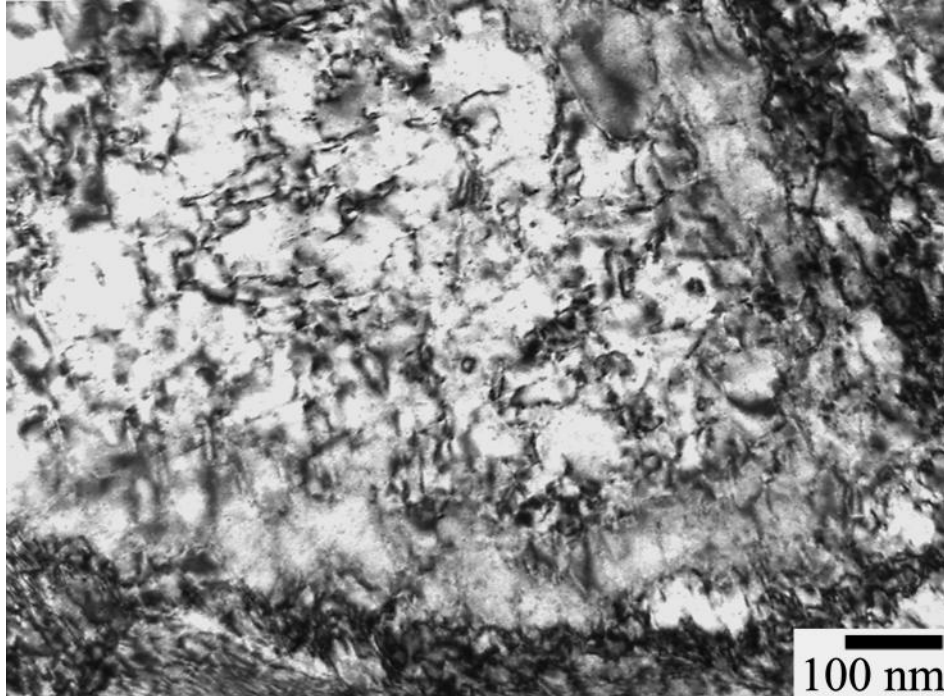


Figura 3.31 Detalle de las dislocaciones y los precipitados que se encuentran en el interior de los granos o subgranos, del material recocido una hora a 500°C y posteriormente procesado 8 pases a 150°C.

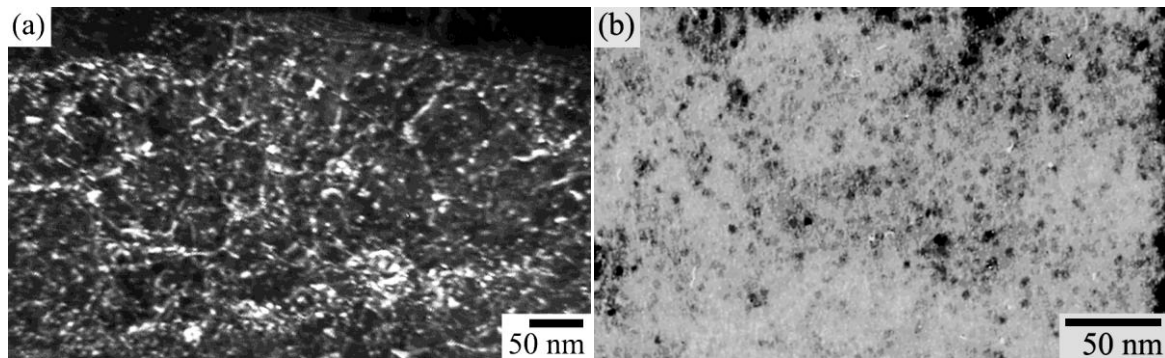


Figura 3.32 (a) Imagen de campo oscuro que muestra detalles de las interacciones entre dislocaciones y precipitados en el material procesado 4 pases a 150°C, (b) Nano-precipitados en contraste de fase en el material procesado 4 pases a 300°C.

Tabla 3.2 Resumen de tamaños de granos/subgranos y de precipitados.

Material	Tamaño de grano / subgrano	Tamaño de precipitados
	±25 (nm)	±1 (nm)
Solubilizado	60±5 μm	-
Solub+450°C,1h	60±5 μm	4
Solub+500°C,1h	60±5 μm	5,5
Solub+600°C,1h	60±5 μm	12
Solub+4Ep20°C	186	-
Solub+8Ep20°C	148	-
Solub+12Ep20°C	130	-
Solub+450°C,1h+4Ep20°C	130	3,5
Solub+500°C,1h+4Ep20°C	152	4
Solub+600°C,1h+4Ep20°C	180	11,5
Solub+700°C,1h+4Ep20°C	199	18
Solub+4Ep20°C+450°C,1h	199	3,5
Solub+4Ep20°C+450°C,2h	222	4
Solub+8Ep20°C+450°C,1h	195	3,5
Solub+12Ep20°C+450°C,1h	186	3,5
Solub+4Ep20°C+500°C,0,5h	238	3,5
Solub+4Ep20°C+500°C,1h	247	4
Solub+12Ep20°C+500°C,1h	319	4
Solub+4Ep20°C+600°C,1h	275	12
Solub+8Ep20°C+600°C,1h	320	12
Solub+12Ep20°C+600°C,1h	322	12
Solub+4Ep20°C+700°C,1h	2692	15
Solub+3Ep450°C	182	-
Solub+4Ep450°C	157	2
Solub+8Ep450°C	215	3,5
Solub+500°C,1h+4Ep150°C	152	4
Solub+500°C,1h+8Ep150°C	148	4
Solub+500°C,1h+4Ep300°C	155	4
Solub+500°C,1h+8Ep300°C	172	4

3.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

3.4.1 Medidas de dureza del material en estado solubilizado y procesado por ECAP a temperatura ambiente

Se ha realizado un estudio de microdureza del material en estado solubilizado después del procesado ECAP a temperatura ambiente para determinar las condiciones óptimas de endurecimiento por precipitación.

Según se ha mostrado en la sección 2.1, la aleación estudiada muestra el máximo endurecimiento por precipitación en el rango de temperaturas entre 450°C y 500°C, en tratamientos térmicos de 30 minutos a una hora. Por esa razón la aleación fue sometida inicialmente a una serie de recocidos de 30 minutos y una hora a distintas temperaturas en estado solubilizado y procesada 4 pases ECAP a temperatura ambiente. La variación de la microdureza del material en estos dos estados en función de la temperatura y tiempo de recocido se muestran en la figura 3.33 (a), en la que se aprecia que la aleación comienza a endurecer notablemente por encima de 300°C, alcanzando el máximo endurecimiento a 500°C en el caso de los recocidos de 30 min y a 450°C para los recocidos de una hora. En la misma figura también se observa que el material procesado por ECAP es mucho más duro que el material solubilizado, sin embargo endurece mucho menos que este con los recocidos. El máximo incremento de dureza del material procesado es de 260 MPa, considerablemente inferior a los incrementos de 850 MPa y 910 MPa del material solubilizado después de los recocidos de 30 minutos y una hora, respectivamente. Por otra parte, solo en el material solubilizado y durante los recocidos de 30 minutos no se observa un ablandamiento del material entre 500°C y 600°C.

En la figura 3.33 (b) se muestra la variación de la microdureza en función del tiempo de recocido a 450°C. Estos recocidos realizados a la temperatura óptima de endurecimiento permiten conocer que tanto el material recocido en estado solubilizado, como el procesado 4 pases alcanzan el máximo de endurecimiento después de una hora de recocido, mientras que el material procesado 8 pases alcanza el máximo endurecimiento con solo media hora de recocido. Además, se aprecia en la misma figura que una vez alcanzado el valor de máxima dureza, este se mantiene aproximadamente constante para el rango de tiempos estudiados. De esta manera se determina que las condiciones óptimas de endurecimiento

por precipitación se alcanzan con recocidos de 30 minutos y una hora a 500°C y 450°C, respectivamente, tanto para los materiales solubilizados, como los procesados por ECAP. También, se realizaron recocidos de una hora a 500°C puesto que la dureza permanece invariable hasta 3 horas de recocido a dicha temperatura.

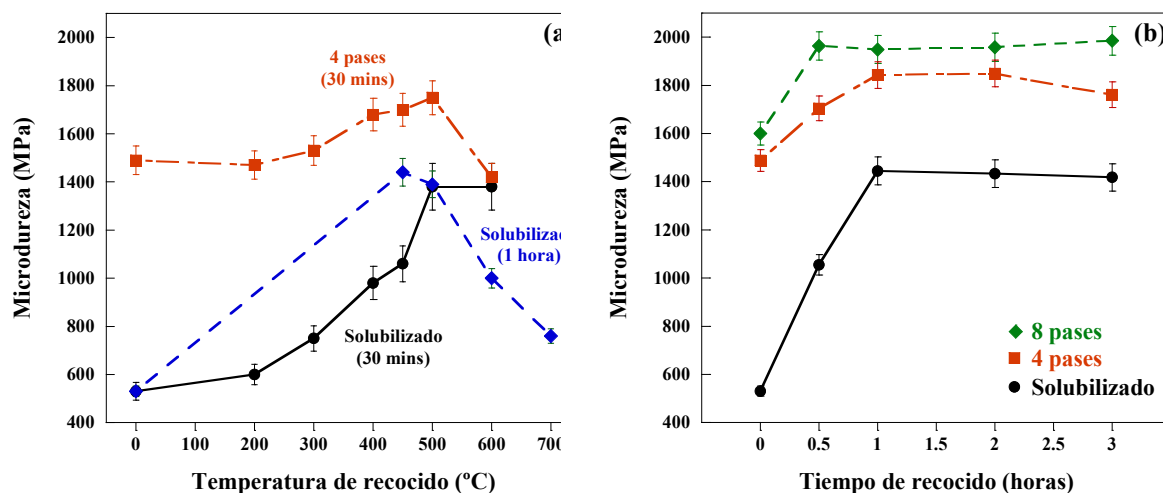


Figura 3.33 Evolución de la microdureza del material solubilizado y procesado por ECAP. (a) Dureza en función de la temperatura de recocido. (b) Dureza en función del tiempo de recocido a 450°C.

3.4.2 Comportamiento mecánico del material en estado solubilizado y procesado a temperatura ambiente

En esta sección se presentan los resultados del comportamiento mecánico de todos los materiales procesados por ECAP y recocidos mediante ensayos de tracción a temperatura ambiente.

En las figuras 3.34 (a) y (b) se muestran las curvas de tracción del material solubilizado y después del procesamiento ECAP, respectivamente. Como se aprecia, el material solubilizado presenta un límite elástico bajo (101 MPa) y una alta ductilidad, del orden del 50%. Durante el ensayo el material endurece considerablemente por deformación, alcanzando una resistencia máxima de 229 MPa. Hasta tensión máxima el material es capaz de deformar aproximadamente un 38% antes del ablandamiento que conduce a la fractura dúctil de la probeta. En la figura 3.34 (b) se muestran ejemplos de las curvas características de materiales procesados por ECAP a temperatura ambiente, donde apenas se observa endurecimiento por deformación plástica, alcanzándose rápidamente el valor de tensión máxima. La diferencia entre el límite elástico y la tensión máxima es pequeña, del orden de 5-10 MPa. La etapa de deformación hasta tensión máxima en estos materiales es muy corta (1-2%) y casi inmediatamente comienza el ablandamiento del material hasta que ocurre la

fractura. Sin embargo, si se representa la tensión real en función de la deformación real (figura 3.34 (c)) se observa que en el material procesado 12 pases dicha etapa es bastante más larga (4%), confirmando que tiene bastante capacidad de deformación plástica antes de que comience el ablandamiento que conduce a la fractura. También se aprecia que al aumentar el número de pases a 8 y 12 aumenta la resistencia del material, mientras que la ductilidad a la fractura no varía considerablemente y se mantiene del orden de 9-10% en los tres materiales. Además, se confirma que el procesado conduce a un elevado límite elástico, de entre 429-478 MPa, siendo este un incremento de casi el 400 % con respecto al material solubilizado (101 MPa). En la tabla 3.3 se resumen los valores de microdureza, límite elástico, resistencia máxima y ductilidad de todos estos materiales.

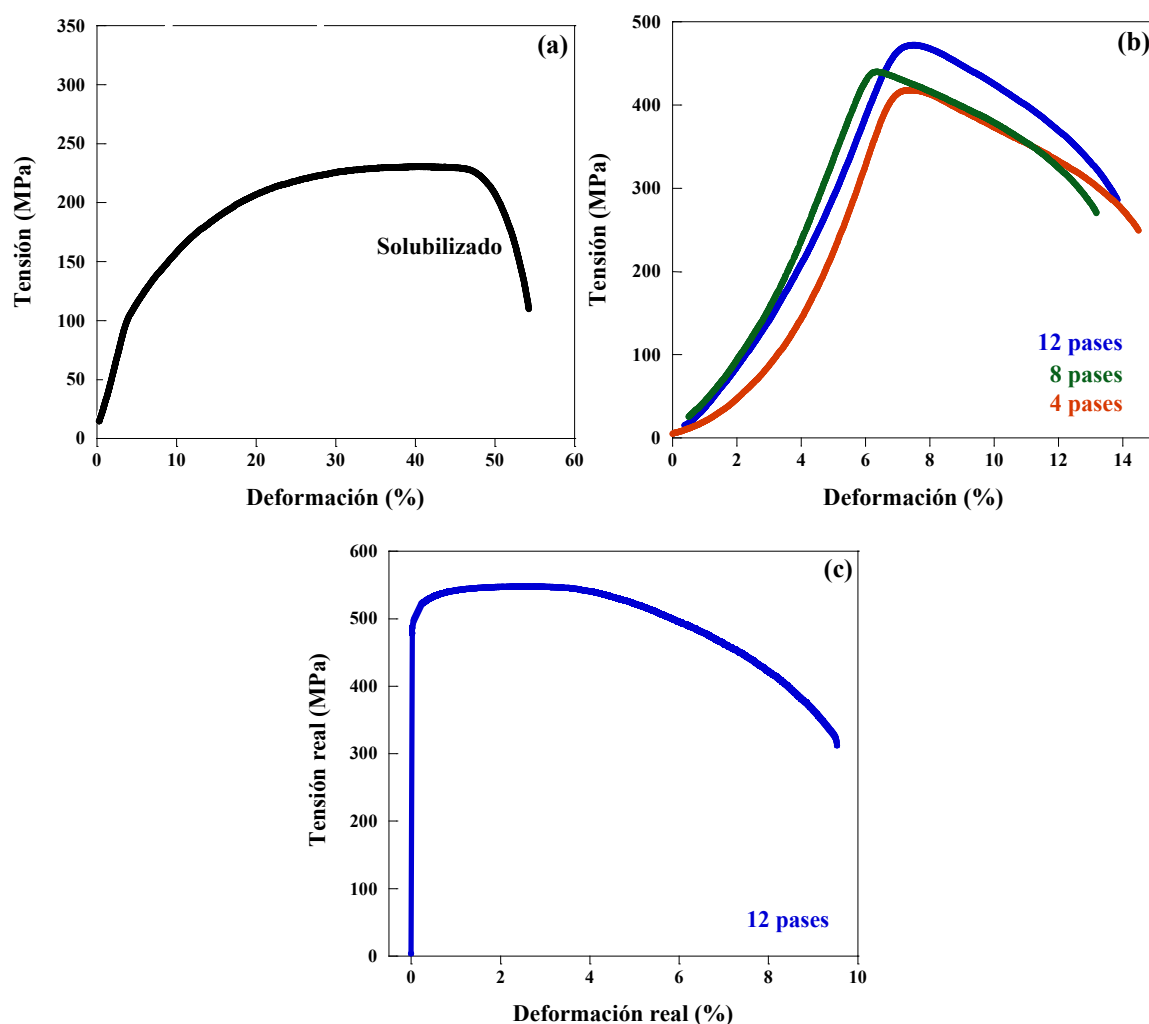


Figura 3.34 Curvas de tracción del material solubilizado (a) y después del procesado 4, 8 y 12 pases ECAP a temperatura ambiente (b). Curva de tensión real-deformación real del material procesado 12 pases (c).

En la figura 3.35 (a) y (b) se muestran ejemplos de la superficie de fractura observada en estos materiales, donde se aprecia la morfología típica de copa y cono (cup and cone) con

cierta estricción de la probeta en la zona de rotura. Al estudiar la superficie a mayores aumentos (figura 3.35 (b)) se aprecia una superficie típica con hoyuelos (dimples), característica de fracturas dúctiles.

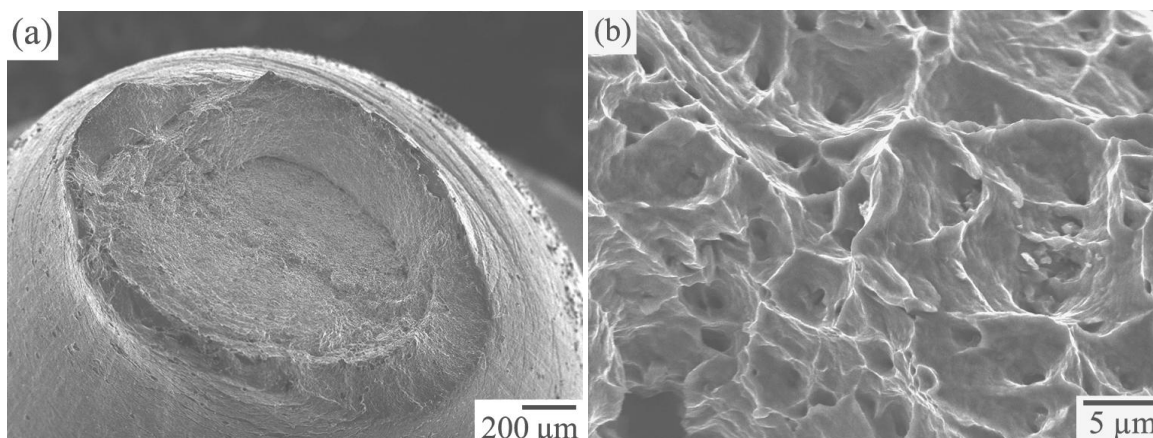


Figura 3.35 (a) Superficie de fractura observada después de los ensayos de tracción del material solubilizado y procesado 8 pases ECAP a temperatura ambiente. (b) Detalle de (a) mostrando la morfología de hoyuelos característica de fracturas dúctiles.

3.4.3 Comportamiento mecánico del material en estados recocidos previa y posteriormente al procesado ECAP a temperatura ambiente

En la figura 3.36 se muestran algunas de las curvas obtenidas durante los ensayos de tracción de los materiales recocidos antes o después del procesado ECAP. Se observa (figura 3.36 (a)) que las curvas del material recocido antes del procesado son muy similares a las obtenidas en el material solubilizado y procesado a temperatura ambiente, descrito anteriormente. También se compara en la figura 3.36 (b) la curva tensión real-deformación real del material recocido a 500°C antes del procesado (curva azul), en la que se aprecia la capacidad de deformación plástica del material hasta alcanzar la tensión máxima. Asimismo, el material recocido después del procesado muestra una curva tensión real-deformación real (roja) con una etapa mucho más larga de deformación plástica (e incluso un ligero endurecimiento) hasta alcanzar la tensión máxima. Dicha etapa no es tan evidente en las curvas ingenieriles de la figura 3.36 (c) donde se muestran los materiales procesados y recocidos posteriormente, aunque sí se aprecia que en todos ellos la capacidad de deformación plástica y de endurecimiento son superiores a la de los materiales con recocidos previos al procesado (figura 3.36 (a)). Una característica interesante de los materiales recocidos a 450°C y 500°C después del procesado es la aparición de un límite elástico superior como se observa en la figura 3.36 (c). Sin embargo, la ductilidad de estos materiales es de 9-12%, muy similar a la de todos los materiales ya

descritos. En el caso de los materiales procesados y recocidos posteriormente a 600°C y 700°C se observa un endurecimiento por deformación muy superior y valores de ductilidad bastante más altos, del 16,5% y el 42%, respectivamente (figura 3.36 (c)).

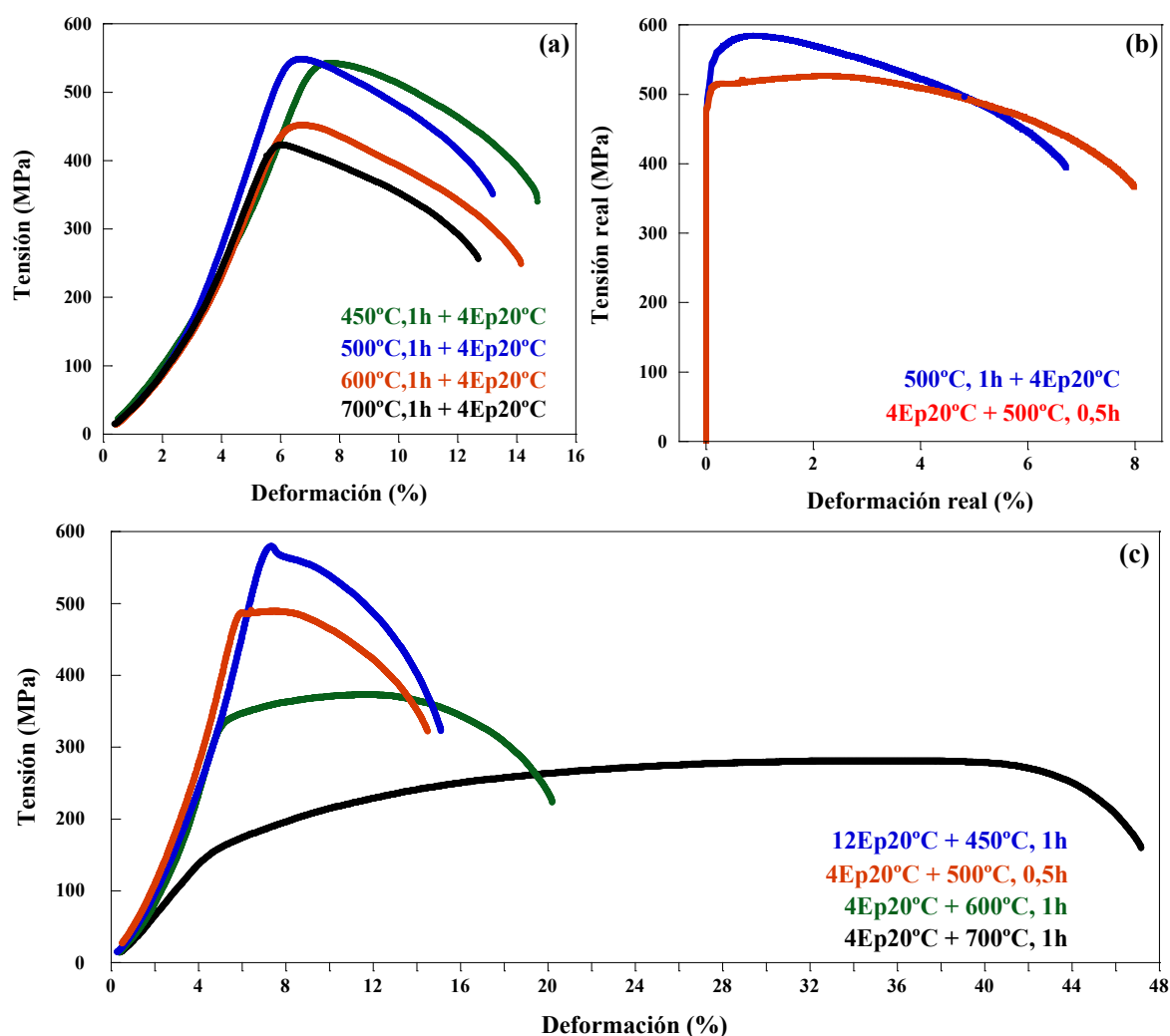


Figura 3.36 (a) Curvas de tracción del material con recocidos previos al procesado. (b) Ejemplos de curvas tensión-deformación real de los materiales recocidos. (c) Curvas de tracción de los materiales con recocidos posteriores al procesado.

En la figura 3.37 (a) y (b) se muestran ejemplos de la superficie de ruptura observada después del ensayo. Como se aprecia, la fractura de estos materiales es también dúctil y la superficie es muy similar a la observada en los materiales no recocidos.

Como se había previsto a partir del estudio inicial de dureza los materiales con mayor endurecimiento por precipitación son los recocidos a 450°C y 500°C. Estos muestran un incremento del límite elástico, con respecto al material solubilizado y procesado a temperatura ambiente, de 100 MPa y 80 MPa, para los recocidos realizados antes o después del procesado, respectivamente. En este sentido destaca el material solubilizado, procesado 12 pases y recocido posteriormente una hora a 450°C que presenta el mayor

límite elástico (y similar resistencia máxima) de 563 MPa. También se resumen en la tabla 3.3 las propiedades mecánicas de estos materiales.

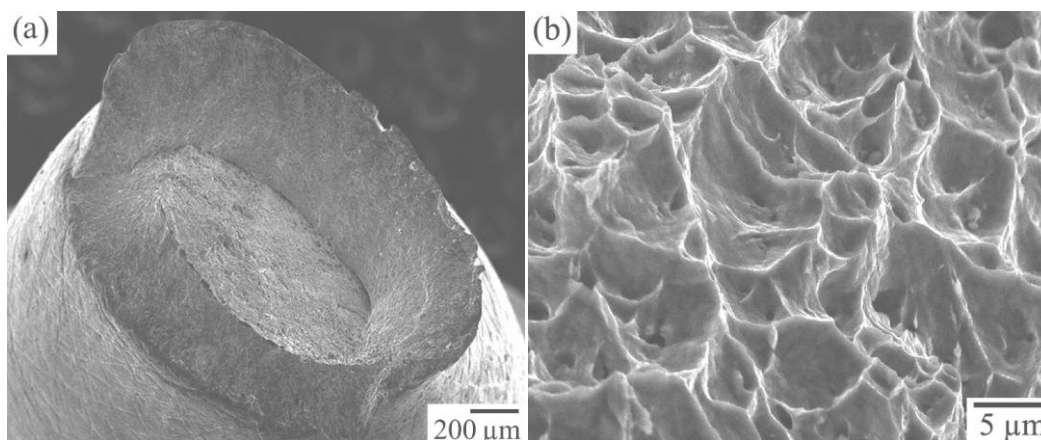


Figura 3.37 (a) Superficie de fractura observada después de los ensayos de tracción del material solubilizado y procesado 4 pases ECAP a temperatura ambiente y recocido posteriormente a 450°C. (b) Detalle de (a) mostrando la morfología de hoyuelos característica de fracturas dúctiles.

En la figura 3.38 se comparan los valores de límite elástico de los materiales procesados 4 pases a temperatura ambiente y recocidos antes o después del procesado. Esta comparativa permite apreciar que para el rango de temperaturas estudiado, todos los materiales procesados en estado recocido son más resistentes que los materiales procesados en estado solubilizado y recocidos posteriormente. Sin embargo, los recocidos a 600°C y 700°C previos al procesado no conducen a mejoras en la resistencia de los materiales, obteniéndose finalmente valores de límite elástico muy similares al obtenido en el material solubilizado y procesado 4 pases sin recocido.

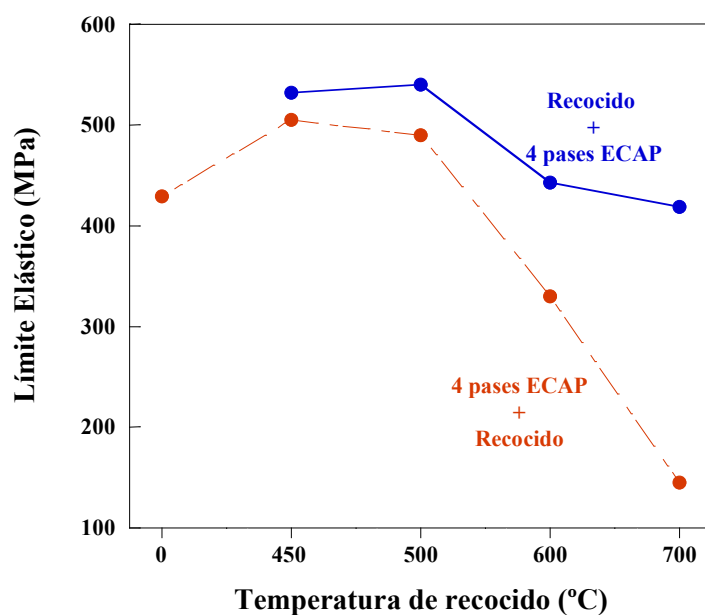


Figura 3.38 Evolución del límite elástico en función de la temperatura de recocido para los materiales recocidos antes y después del procesado ECAP a temperatura ambiente.

3.4.4 Comportamiento mecánico de los materiales procesados a alta temperatura

Curvas representativas de los materiales solubilizados procesados a 450°C se muestran en la figura 3.39. Como se observa estos materiales presentan un límite elástico alto y poco endurecimiento por deformación durante el ensayo, siendo la diferencia entre el límite elástico y la resistencia máxima de 15-20 MPa. Además, se aprecia una etapa más prolongada de deformación hasta tensión máxima (4-6%) y una ductilidad también mayor (13-15%) que la de los materiales procesados a temperatura ambiente.

Al comparar el límite elástico y la resistencia máxima de estos materiales (figura 3.39 y tabla 3.3), con los valores obtenidos en los materiales recocidos a 450°C después del procesamiento ECAP a temperatura ambiente, se aprecia que para un mismo número de pases ambas condiciones de procesamiento conducen a materiales similares en cuanto a resistencia mecánica. Por ejemplo, el límite elástico del material solubilizado procesado 8 pases a 450°C es de 527 MPa, valor similar a los 537 MPa alcanzados después de recocer durante una hora a 450°C el material solubilizado y procesado 8 pases a temperatura ambiente. En la tabla 3.3 se resumen las propiedades mecánicas de todos los materiales procesados a 450°C.

En la figura 3.40 se muestran ejemplos de la superficie de ruptura observada después de uno de los ensayos del material procesado 3 pases a 450°C, la cual es muy similar a las observadas anteriormente en los materiales procesados a temperatura ambiente.

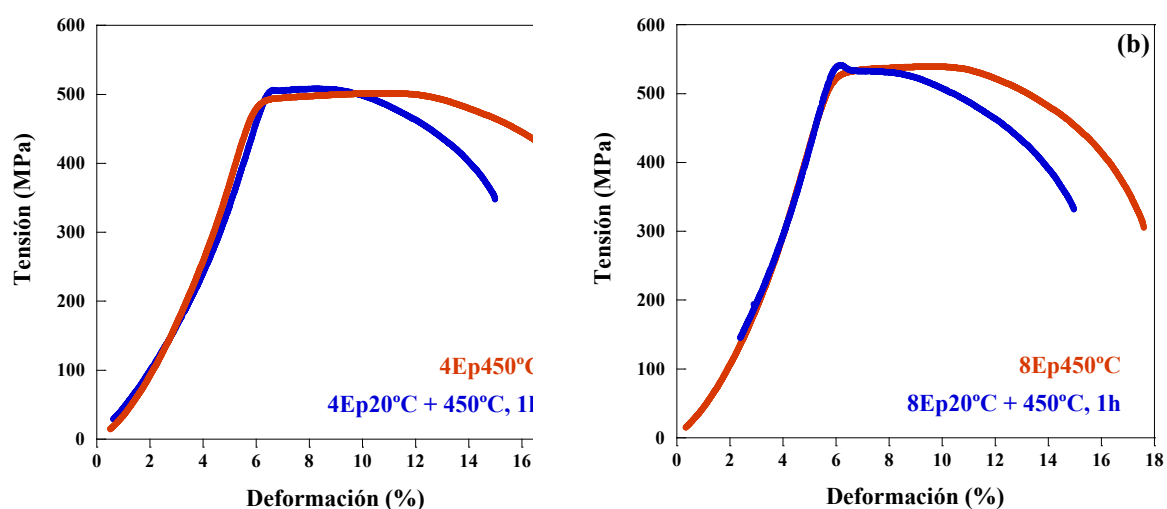


Figura 3.39 Comparación de las curvas de tracción de los materiales solubilizados procesados a 450°C y a temperatura ambiente con recocido posterior a 450°C.

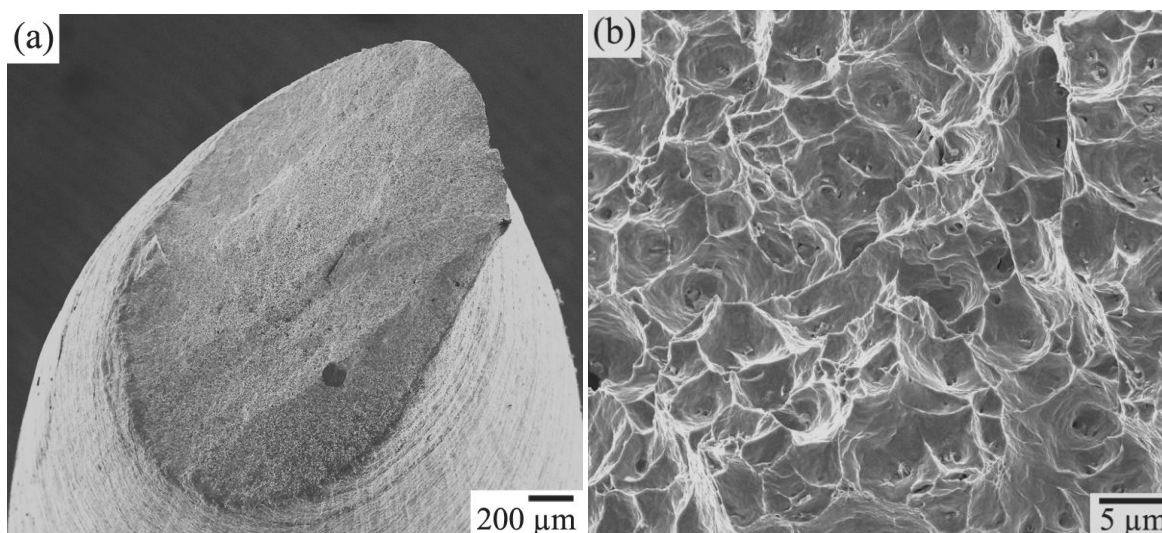


Figura 3.40 (a) Superficie de fractura observada después del ensayo de tracción del material solubilizado y procesado 3 pases a 450°C. (b) Detalle de (a) mostrando la morfología de hoyuelos característica de fracturas dúctiles.

Además de los procesados ECAP realizados a temperatura ambiente y a 450°C se realizaron procesados a temperaturas intermedias donde se espera que la aleación sea más blanda y dúctil.

Las curvas tensión-deformación de los materiales recocidos a 500°C y posteriormente procesados por ECAP a 150°C se caracterizan (figura 3.41 (a)) por un límite elástico alto (508-549 MPa), poco endurecimiento por deformación y una etapa muy corta de deformación ($\sim 0.8-0.9\%$) hasta tensión máxima. Al igual que en los materiales procesados a temperatura ambiente el aumento del número de pases ECAP conduce a un aumento del límite elástico, en este caso el incremento es de 40 MPa entre 4 y 8 pases. Por otra parte, los valores de ductilidad obtenidos en estos materiales (10-12%) son similares a los de los materiales procesados a temperatura ambiente.

Por su parte, los materiales recocidos a 500°C y posteriormente procesados a 300°C (figura 3.41 (b)) tienen un límite elástico inferior al de los procesados a 150°C, y una mayor capacidad de deformación hasta tensión máxima (ahora de 2-3%). Durante dicha etapa de deformación se observa poco endurecimiento por deformación, aspecto característico de los materiales procesados por ECAP. La ductilidad por su parte se mantiene en el orden del 9-10%. Por último vemos que en estos materiales el aumento del número de pases ECAP también conduce a un aumento del límite elástico, aunque en este caso menos significativo (20 MPa) que en los materiales procesados a 150°C.

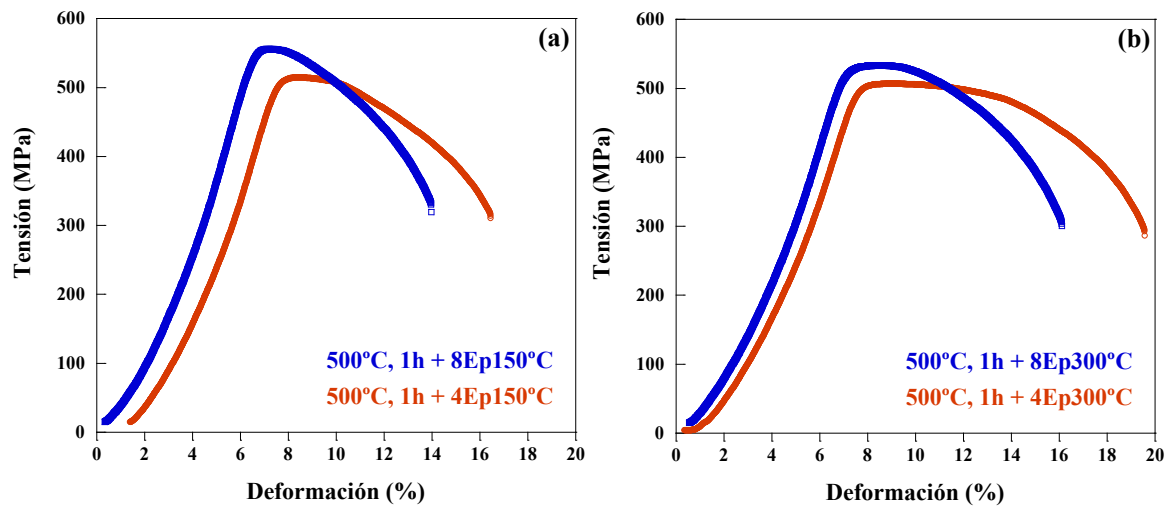


Figura 3.41 Curvas de tracción de los materiales recocidos una hora a 500°C y procesados a 150°C (a) y 300°C (b).

Como resumen en la figura 3.42 se muestran los valores de límite elástico de las principales condiciones de procesamiento estudiadas, donde se observa como se ha optimizado la resistencia del material mediante la combinación del procesamiento con los distintos recocidos, manteniendo una ductilidad a fractura del orden de 10-15%.



Figura 3.42 Evolución del límite elástico y la ductilidad de las principales condiciones de procesamiento estudiadas. **Azul:** solubilizado+ECAP-20°C; **naranja:** solubilizado+ECAP-20°C+recocido; **verde:** solubilizado+recocido+ECAP-20°C; **burdeos:** solubilizado/500°C+ECAP-450/150/300°C.

Tabla 3.3 Valores de Microdureza, HV (MPa), límite elástico, $\sigma_{0,2}$ (MPa), resistencia máxima, $\sigma_{\text{máx}}$ (MPa), y ductilidad a la fractura, ϵ (%).

Material	HV	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{\text{máx}}$	ϵ
	± 5 (MPa)	± 10 (MPa)	± 10 (MPa)	± 2 (%)
Solubilizado	530	101	229	50
Solub+450°C,1h	1440	297	405	28
Solub+500°C,0,5h	1360	290	-	-
Solub+500°C,1h	1390	290	-	-
Solub+600°C,1h	1000	208	-	-
Solub+700°C,1h	760	158	-	-
Solub+4Ep20°C	1480	429	434	9,2
Solub+8Ep20°C	1600	455	460	9,4
Solub+12Ep20°C	1600	478	489	10,5
Solub+450°C,1h+4Ep20°C	1920	532	539	9
Solub+500°C,1h+4Ep20°C	1910	540	543	8,6
Solub+600°C,1h+4Ep20°C	1640	443	448	9,3
Solub+700°C,1h+4Ep20°C	1520	419	422	8,6
Solub+4Ep20°C+450°C,1h	1840	505	507	12
Solub+4Ep20°C+450°C,2h	1840	500	500	11,2
Solub+8Ep20°C+450°C,1h	1950	537	540	10,7
Solub+12Ep20°C+450°C,1h	2050	563	563	9
Solub+4Ep20°C+500°C,0,5h	1740	483	488	9,6
Solub+4Ep20°C+500°C,1h	1764	490	-	-
Solub+12Ep20°C+500°C,1h	1810	503	-	-
Solub+4Ep20°C+600°C,1h	1440	330	371	16,5
Solub+4Ep20°C+700°C,1h	810	145	280	42
Solub+3Ep450°C	1760	431	455	15
Solub+4Ep450°C	1940	482	502	13,5
Solub+8Ep450°C	1950	527	541	13
Solub+500°C,1h+4Ep150°C	1870	508	515	10,1
Solub+500°C,1h+8Ep150°C	1880	549	506	12,5
Solub+500°C,1h+4Ep300°C	1930	495	554	9,2
Solub+500°C,1h+8Ep300°C	1910	518	527	10,4

3.5 REFERENCIAS

1. ASM International, *Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook*. Vol. 3. 1992 Materials Park, Ohio, USA. p. 512.
2. Chbihi, A., Sauvage, X., and Blavette, D., *Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper*. Acta Materialia, **60** (2012) 4575-4585.
3. Dubois, C. and Morris, M.A., *Influence of the threshold stress on the creep properties of a Cu-Cr-Zr alloy containing dispersoid particles*. Scripta Metallurgica et Materialia, **30** (1994) 827-832.

4 • DISCUSIÓN

4.1 PROCESADO ECAP

Estudios previos han demostrado la importancia que tiene comprender el procesado ECAP para la optimización de las propiedades mecánicas a través de una correcta modificación microestructural. En función de los objetivos trazados se diseña la matriz para inducir la cantidad de deformación deseada por pase, se determinan los materiales de fabricación en función del rango de temperatura de trabajo y se establece la carga máxima de trabajo, entre otros. Estos criterios de diseño a su vez condicionan la eficiencia del procesado, influyendo en la homogeneidad de la deformación aplicada, la fricción generada, la carga máxima de procesado necesaria o la eficiencia térmica del sistema [1-4]. Es en esta dirección que el aporte de numerosos investigadores [1-6] ha permitido ganar en comprensión y desarrollar el procesado ECAP al punto en que hoy en día encuentre aplicaciones más allá de los laboratorios [7, 8]. Tomando como referencia estas aportaciones se presenta a continuación un análisis de los resultados presentados sobre el procesado ECAP de nuestros materiales.

Durante el procesado ECAP la primera información que se obtiene son las curvas de fuerza de procesado en función del recorrido de la probeta. Dichas curvas son registradas en tiempo real y proveen una valiosa información si son analizadas correctamente. Se puede determinar si la fricción es excesiva, si la temperatura es muy baja para procesar satisfactoriamente un material o si el material está siendo deformado de manera no homogénea, por solo mencionar algunos ejemplos.

En la primera etapa de estas curvas, tal y como se describió anteriormente, se observa un rápido incremento de la fuerza de procesado, el cual se debe al aumento progresivo de volumen de material deformado, una vez superado el límite elástico y las tensiones generadas por acomodación de la muestra en la intersección de los dos canales. Seguido a esto se alcanza el primer máximo de fuerza y se observa un cambio en la pendiente de la curva. En este punto se alcanza un flujo continuo y regular de material en la zona de deformación. Durante el primer pase ECAP una vez alcanzado este primer máximo, la fuerza de procesado se mantiene aproximadamente constante durante unos milímetros antes de volver a aumentar. En cambio, en los pases siguientes una vez alcanzado el primer máximo se observará un aumento continuo de la fuerza aunque de manera más gradual que en la primera etapa. Esta diferencia en comportamiento del material durante el primer pase y los pases siguientes se explica teniendo en cuenta que en el primer pase el frente de la muestra es plano, existiendo

una gran falta de acoplamiento entre la muestra y el canal, mientras que en los pases siguientes el frente de la muestra ya ha sido moldeado a la forma de la curvatura del canal y el desajuste entre la muestra y el codo de la matriz es menor. Esto es especialmente válido en el presente trabajo donde se ha empleado la ruta A, ya que al no rotar la muestra entre pases sucesivos el frente de la muestra se acomoda perfectamente a la curvatura del canal después del primer pase.

En un procesado ideal, donde el coeficiente de fricción entre la muestra y las paredes del canal sea nulo, una vez alcanzado un flujo continuo y regular de material, se espera que la fuerza de procesado sea constante [9]. Dicha fuerza de procesado estará determinada por la tensión de fluencia del material y la deformación inducida en cada pase, según la siguiente relación:

$$\frac{P}{Y} = \Delta \varepsilon_i \quad (4.1)$$

donde P es la presión de procesado, Y es la tensión de fluencia del material y $\Delta \varepsilon_i$ es la deformación inducida al material en cada pase [9]. Sin embargo, este comportamiento ideal no es el observado, apreciándose un aumento continuo de la fuerza en todos los materiales procesados. Esta discrepancia entre el comportamiento real (la fuerza aumenta continuamente) y el comportamiento ideal (la fuerza se mantiene constante) se debe principalmente al efecto de la fricción [2, 4]. La muestra en su paso por el codo de la matriz pierde gran parte del lubricante, aumenta su rugosidad superficial y queda ligeramente flexionada, lo que hace que la fricción en el canal de salida aumente. Durante la extrusión esta fuerza de fricción aumentará como consecuencia del progresivo incremento del área de contacto entre la muestra y el canal de salida, lo que conduce al observado aumento de la fuerza en las curvas. En este sentido, es importante destacar que para reducir la fricción en el pase siguiente, las muestras siempre son desbastadas y vueltas a lubricar.

La fuerza de procesado aumentará por el efecto de la fricción hasta alcanzar el valor máximo, después del cual comenzará a disminuir. La fuerza comienza a disminuir en el momento en que el frente de la muestra alcanza la zona final del canal de salida, en esta zona el canal tiene un diámetro de 0,2 mm mayor. A partir de este momento el área de contacto entre la muestra y el canal disminuye progresivamente, por lo que la fricción y la fuerza de procesado disminuyen simultáneamente.

En la tabla 4.1 se resumen los valores de fuerza en el primer máximo de la curva (F_I) y fuerza máxima absoluta ($F_{m\acute{a}x}$) registrados durante el procesamiento de los distintos materiales. Además se agrega una columna con los valores de fuerza calculada (F_{calc}) empleando la ecuación 4.1 ($F_{calc} = P \times A$, siendo P presión de procesamiento en la ecuación 4.1 y A el área de la sección transversal de la muestra).

Tabla 4.1. - Valores de Fuerza de procesamiento: Fuerza en el primer máximo (F_I), Fuerza máxima ($F_{m\acute{a}x}$), Fuerza calculada (F_{calc}).

Material	F_I (kN)	$F_{m\acute{a}x}$ (kN)	F_{calc} (kN)
Solub.+4Ep20°C	100	156	95
Solub.+8Ep20°C	117	165	101
Solub.+12Ep20°C	120	166	108
Solub.+450°C,1h+4Ep20°C	130	198	119
Solub.+500 °C,1h+4Ep20°C	136	205	120
Solub.+600 °C,1h+4Ep20°C	115	169	99
Solub.+700 °C,1h+4Ep20°C	108	153	93
Solub.+500°C,1h+4Ep150°C	101	134	-
Solub.+500°C,1h+8Ep150°C	103	134	-
Solub.+500°C,1h+4Ep300°C	81	101	-
Solub.+500°C,1h+8Ep300°C	80	102	-
Solub.+4Ep450°C	74	109	-
Solub.+8Ep450°C	74	112	-

Si se comparan los valores de fuerza registrados durante el procesamiento con los valores calculados se puede estimar cuantitativamente el efecto de la fricción. Nótese que los valores de fuerza registrados durante el procesamiento están influenciados por la fricción generada, mientras que el análisis teórico de Segal [9] ($P/Y = \Delta\epsilon_i$) estima la fuerza en un procesamiento sin fricción.

Para los cálculos de la fuerza de procesamiento (F_{calc}) se asumió que la tensión de fluencia del material (Y) es aproximadamente igual a la tensión máxima del material procesado ($\sigma_{m\acute{a}x}$) obtenida en los ensayos de tracción y se calculó $\Delta\epsilon_i \approx 0,7$ según la ecuación 1.1. Considerando que los materiales con 4 pases o más poseen muy poca capacidad de endurecimiento, asumir que la tensión de fluencia del material (Y) es igual a la tensión máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$), se puede tomar como una buena aproximación. Los valores calculados de fuerza de procesamiento solo se presentan para los materiales procesados a temperatura ambiente, ya que todos los valores de $\sigma_{m\acute{a}x}$, tanto para los materiales procesados a temperatura ambiente como los procesados a 150°C, 300°C y 450°C se obtuvieron de ensayos de tracción a

temperatura ambiente. No tendría sentido utilizar un valor de $\sigma_{m\acute{a}x}$ obtenido a temperatura ambiente, cuando el procesado ha sido realizado a más alta temperatura, ya que el aumento de temperatura reduce la tensión de fluencia.

En la tabla 4.1 se aprecia que los valores calculados de fuerza de procesado (F_{calc}) son similares a los de la fuerza en el primer máximo (F_I) y 60-85 kN por debajo de la fuerza máxima ($F_{m\acute{a}x}$). La fuerza en el primer máximo de la curva se obtiene cuando la muestra comienza a ser extruida en el canal de salida, en este punto el área de contacto entre la muestra y el canal de salida es mínima, por lo que la fuerza de fricción generada en este canal también lo será. Al no estar influenciada la fuerza en el primer máximo por la fricción se comprende que esta sea similar a la fuerza de procesado calculada. Por el contrario, la fuerza máxima de procesado se alcanza cuando la fricción es máxima. Esto evidencia que la discrepancia con los valores calculados es por el efecto de la fricción. Se estima entonces, a partir de los valores de F_I y $F_{m\acute{a}x}$ (tabla 4.1), que el 30-35% de la fuerza máxima de procesado se emplea en superar la fuerza de fricción que se genera principalmente en el canal de salida. Mientras que F_I sería la fuerza requerida para extruir las muestras en una situación ideal donde no existiese fricción.

Teniendo en cuenta que la fricción no es constante para todos los materiales procesados, ya que esta depende de la temperatura y a la vez del material, resulta difícil comparar y comprender el comportamiento de los distintos materiales analizando la evolución de la fuerza máxima de procesado. Para entender dicho comportamiento resulta más conveniente analizar la evolución de la fuerza en el primer máximo, al no estar afectada por la fricción.

En la figura 4.1 se presenta de manera gráfica la relación que existe entre la fuerza del primer máximo (F_I) y la tensión máxima del material obtenida durante los ensayos de tracción. La relación lineal obtenida ($F_I = \Delta \varepsilon_i \cdot A \cdot \sigma_{m\acute{a}x} \approx 0,25 \sigma_{m\acute{a}x}$, donde F_I está en kN, A en mm^2 y $\sigma_{m\acute{a}x}$ en MPa) es esencialmente la misma que la predicha por Segal [9] en su análisis teórico, lo que permite reafirmar experimentalmente dichos estudios.

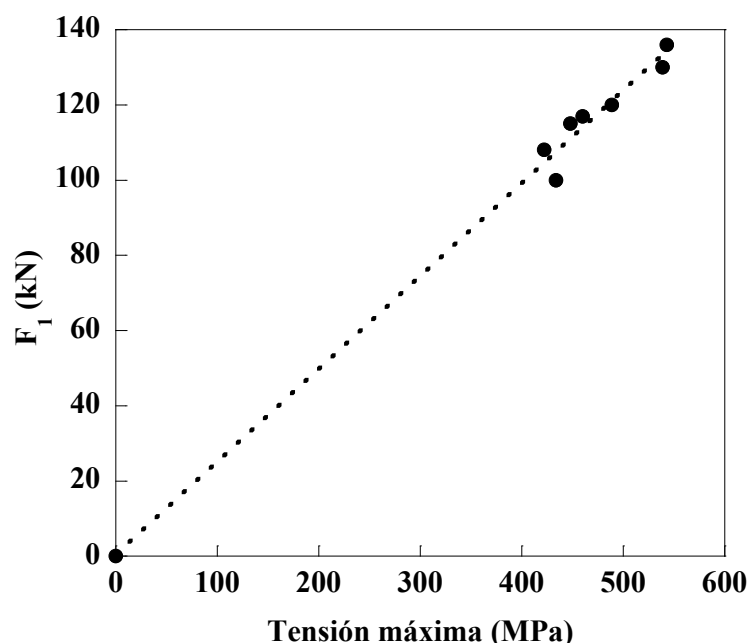


Figura 4.1. - Relación lineal entre la Fuerza de procesamiento (F_I) y la tensión máxima del material.

Se observó que tanto las fuerzas F_I y $F_{máx}$ de procesamiento aumentan con los pases sucesivos (figura 3.1 y 3.4). Esto se debe a que en cada pase el material endurece por deformación, lo cual incrementa la tensión de fluencia del material y en consecuencia la fuerza necesaria para el procesamiento. Dicha capacidad de endurecimiento disminuye considerablemente hacia el cuarto pase, lo que se refleja en la observada saturación de la fuerza después de los primeros pases (figura 3.1 y 3.4). En cambio en los materiales recocidos y procesados a temperatura ambiente no se evidencia endurecimiento por deformación, las fuerzas de procesamiento (F_I y $F_{máx}$) son aproximadamente iguales en el primero y en el último pase (figura 3.4). Esto se debe a que durante los recocidos se produce endurecimiento por precipitación (age hardening) que limita el endurecimiento por deformación.

La poca capacidad de endurecimiento de los materiales después de los primeros pases de ECAP ha sido evidenciada por numerosos investigadores [6, 10] y será discutido más detalladamente en el análisis microestructural de los materiales.

Al analizar la figura 3.2 (a) y la tabla 3.3 (propiedades mecánicas) vemos que las fuerzas de procesamiento (F_I y $F_{máx}$) y la resistencia del material varían en la misma dirección, los materiales más duros requieren la mayor fuerza de procesamiento. Acorde con esto evoluciona la fuerza en el primer máximo (F_I), tanto para el primer pase como para el cuarto pase (figuras 3.2 (a) y (b) respectivamente). Sin embargo, al analizar el comportamiento de la fuerza máxima en la figura 3.2 (b) se aprecia que es ligeramente mayor en el cuarto pase del material deformado en

estado solubilizado que en el recocido a 700°C; mientras que en el primer pase había ocurrido lo contrario (figura 3.2 (a)). Este comportamiento evidencia que la fricción no es constante durante el procesado y quizás varíe con el endurecimiento del material.

A alta temperatura se observa una disminución de la fuerza necesaria (tanto F_l , como $F_{máx}$) para procesar el material con respecto a la de temperatura ambiente. Esto se debe a que la tensión de fluencia de los materiales disminuye con la temperatura, ya que ocurren cambios en los mecanismos de deformación en los que la energía térmica compensa la energía mecánica. En consecuencia el procesado a temperatura elevada necesitará una fuerza inferior para procesados equivalentes (mismo estado inicial, deformación, ruta, etc.).

Este comportamiento se observa al comparar las curvas (figura 3.3 (a)) de los materiales solubilizados procesados a temperatura ambiente y a 450°C. En estas curvas tanto F_l , como $F_{máx}$ muestran una considerable disminución con el aumento de la temperatura. Además, se aprecia al comparar los valores de F_l (figura 3.3 (a) y 3.4 (a)), que estos endurecen con el procesado al igual que ocurre a temperatura ambiente. Al parecer la alta temperatura de procesado compensa el efecto que puede tener la precipitación simultánea en la reducción de la capacidad de endurecimiento del material. Es importante destacar que a esta temperatura, si solo se hubiese tenido en cuenta el comportamiento de la fuerza máxima de procesado, se habría llegado a la conclusión de que el material no endurece con el procesado (figura 3.4 (a)). Hecho que evidencia que la fricción no solo cambia con la temperatura, sino que también lo hace con el endurecimiento del material.

En el caso de los materiales procesados en estado recocido en las figuras 3.3 (b) y 3.3 (c) también se observa que la fuerza de procesado es muy superior a temperatura ambiente. Pero a diferencia de los materiales recocidos y procesados a temperatura ambiente, donde se evidenció una temprana saturación de la capacidad de endurecimiento por deformación, en los materiales procesados a 150°C y 300°C se observa (figura 3.3 (c)) que tanto F_l , como $F_{máx}$ aumentan con el número de pases ECAP, mostrando una recuperación de dicha capacidad de endurecimiento al elevar la temperatura de procesado. Se supone que la mayor movilidad de las dislocaciones a alta temperatura puede conducir a una mayor posibilidad de su aniquilación y como consecuencia a un incremento de la capacidad de endurecimiento por deformación.

Por último, en la figura 3.4 (a) se observó que los materiales procesados a temperatura ambiente en estado solubilizado y los procesados en estado recocido a 150°C, requieren una fuerza en el primer máximo (F_I) del mismo orden. Esto indica que la precipitación obtenida a 500°C produce el endurecimiento suficiente para que la fuerza de procesamiento sea prácticamente la misma al procesar el material solubilizado a temperatura ambiente y el recocido a 150°C. De manera similar también se observó (figura 3.4 (a)) que los materiales procesados en estado solubilizado a 450°C y los procesados en estado recocido a 300°C requieren una F_I del mismo orden. En este caso se aprecia que la precipitación que se produce durante el procesamiento a la temperatura de 450°C conduce a un notable endurecimiento, haciendo que ambas fuerzas sean equivalentes. Todo este comportamiento es diferente si se analiza la evolución de la fuerza máxima ($F_{máx}$) en la figura 3.4 (b). Evidentemente como se ha dicho anteriormente, la fricción generada en el canal de salida no es constante, provocando que F_I y $F_{máx}$ no se comporten de la misma manera.

4.2 ANÁLISIS DE LAS MEDIDAS DE PODER TERMOELÉCTRICO

Conociendo que la técnica de poder termoeléctrico es muy sensible a pequeños cambios microestructurales, especialmente a la variación del contenido de átomos de soluto y a la densidad de dislocaciones y vacantes, se pretende con el análisis de las medidas presentadas en el capítulo anterior, ampliar el estudio microestructural y comprender mejor la influencia que pueda tener el procesamiento ECAP y la alta densidad de defectos generada en los procesos de disolución y/o reprecipitación de la aleación.

Sin embargo, es fundamental no olvidar que se trata de una técnica cuyas medidas son el resultado de diferentes contribuciones microestructurales. Solo si se pueden aislar dichas contribuciones se podrá llegar a una clara comprensión de los fenómenos involucrados. Por esta razón se ha limitado el estudio a los materiales procesados a temperatura ambiente y a los posteriormente recocidos durante una hora a 500°C.

4.2.1 Evolución del PTE con el procesamiento ECAP

Como se observó en la figura 3.5 los valores experimentales de PTE (ΔS_{exp}) no varían monótonamente con la deformación, sino que disminuyen inicialmente, y para deformaciones mayores a 4,2 (después de 6 pases ECAP) vuelve a aumentar. Estos valores experimentales (ΔS_{exp}) se han representado en la figura 4.2, donde además se han analizado las distintas

contribuciones al PTE, que son principalmente la variación del contenido de átomos de soluto y la alta densidad de defectos generados con el aumento de la deformación ($\Delta S_{\text{deformación}}$).

Para poder obtener la contribución al PTE del contenido de átomos de soluto primero es necesario separar la contribución de la deformación, que como se ha mencionado anteriormente, se debe esencialmente a la alta densidad de vacantes ($\Delta S_{\text{vacantes}}$) y de dislocaciones ($\Delta S_{\text{dislocaciones}}$), ya que parece demostrado [11] que otros parámetros como la textura o la distribución de tamaños de grano, que también se forman como producto de la deformación no afectan las medidas de PTE, por lo que esencialmente:

$$\Delta S_{\text{deformación}} = \Delta S_{\text{vacantes}} + \Delta S_{\text{dislocaciones}} \quad (4.2)$$

Schafner et ál. [12] han efectuado estudios sobre concentraciones de vacantes, en Cu procesado por ECAP, contrastando técnicas de difracción de rayos-X, con medidas de calorimetría diferencial y de resistividad. Estos autores han encontrado que la concentración de vacantes aumenta linealmente con la deformación hasta valores de $C_{\text{vacantes}} = 3 \times 10^{-4}$ para $\epsilon \approx 4,2$ (6 pases ECAP, ruta A). Extrapolando sus resultados hasta deformaciones de 8,4 se ha obtenido la concentración de vacantes para el rango de deformaciones alcanzadas en el presente estudio (ver tabla 4,2). Por su parte, Suri et ál. [13] han demostrado que el aumento de 1 at.% de vacantes disminuye el PTE en -500 nV / K, por lo que ha sido posible calcular la variación de PTE debido al aumento de la concentración de vacantes con el aumento de la deformación durante el procesado y que se muestra en la curva ($\Delta S_{\text{vacantes}}$) en la figura 4.2. Se observa en dicha curva que el efecto de las vacantes en el PTE es pequeño y no explica por sí mismo la variación experimental del PTE (ΔS_{exp}).

Se puede conocer el efecto de la deformación en el PTE a partir de los estudios de Pelletier et ál. [14,, 15], que determinaron dicho efecto en cobre puro, deformado severamente mediante laminado en frío. En esos estudios solo se alcanzaron deformaciones equivalentes de hasta 2,4 por lo que ha sido necesario extrapolar dichos resultados a los altos niveles de deformación alcanzados mediante el procesado ECAP en el presente estudio (hasta $\epsilon = 8,4$). Esta variación del PTE con el aumento de la deformación ($\Delta S_{\text{deformación}}$) también se muestra en la figura 4.2, donde se aprecia que el efecto total de la deformación es positivo, claramente dominado por la alta densidad de dislocaciones, y en correspondencia con los resultados de otros investigadores [13, 14]. En efecto, en los estudios de Schafner et ál. [12] mencionados anteriormente se estimó una elevada densidad de dislocaciones después del procesado ECAP,

que aumenta casi linealmente con el aumento de la deformación hasta valores de $1,7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ para $\varepsilon = 4,2$. Extrapolando dichos resultados para los niveles de deformación alcanzados en nuestro estudio, se estima una densidad de dislocaciones de $2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ para $\varepsilon = 8,4$ (12 pases ECAP).

Una vez conocida la variación del PTE con la deformación se puede sustraer dicha contribución de los valores experimentales (ΔS_{exp}) para determinar la influencia de los átomos de soluto en el PTE. La curva resultante de dicha sustracción ($\Delta S_{\text{exp}} - \Delta S_{\text{deformación}}$) se muestra en la figura 4.2 y demuestra que el PTE disminuye continuamente, tendiendo a la saturación para deformaciones superiores a 4,2.

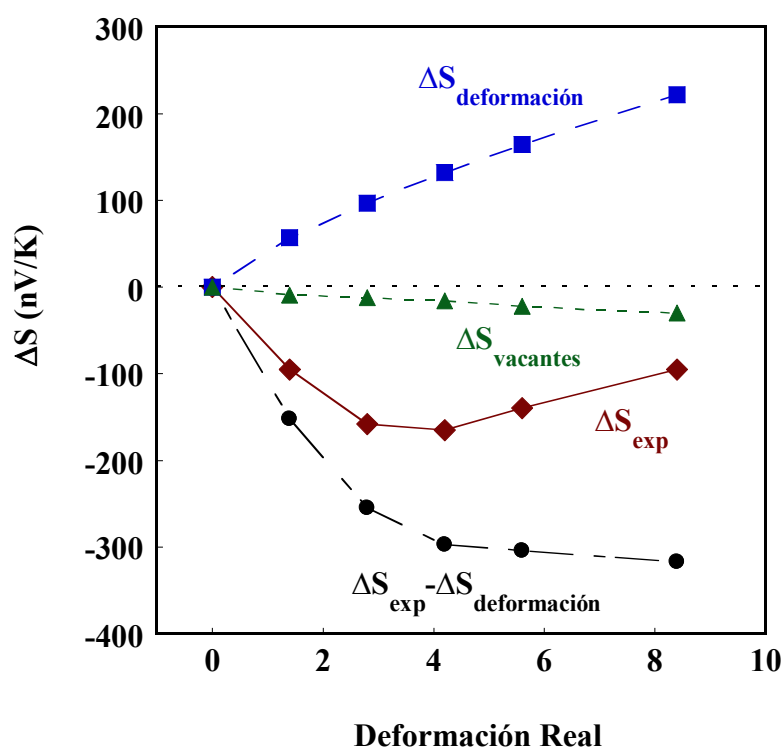


Figura 4.2. – Variación de las medidas experimentales del PTE (ΔS_{exp}) con el aumento de la cantidad de deformación, junto con las variaciones calculadas del PTE debido a las vacantes ($\Delta S_{\text{vacantes}}$) y a la deformación total ($\Delta S_{\text{deformación}}$). La curva que representa la diferencia $\Delta S_{\text{exp}} - \Delta S_{\text{deformación}}$ corresponde a la variación de PTE debido al contenido de átomos de soluto.

Estudios de Pelletier et ál. [16-18] muestran la variación experimental del PTE en función del contenido de distintos elementos aleantes en Cu, entre ellos el cromo y zirconio. En dichos estudios se aprecia que el Zr tiene menor influencia en el PTE que el Cr, por lo que si además se considera que su contenido en nuestra aleación es mucho menor (0,07%), y que no se disuelve completamente durante el tratamiento térmico de solubilizado [19, 20], se puede asumir despreciable su efecto en la variación del PTE. Por otra parte, según Pérez et ál. [21]

los precipitados no coherentes con la matriz y/o con una fracción en volumen menor al 10%, como es el caso de las grandes partículas ricas en Cr y la fase intermetálica Cu_4Zr no disueltas durante el tratamiento de solubilización, tienen una influencia muy débil en el PTE. Esto permite comprender que la variación del PTE, una vez sustraído el efecto de la deformación, se debe específicamente a la variación del contenido de Cr en solución.

Los estudios de Pelletier et ál. [16-18] muestran la variación del PTE para un rango de concentraciones de Cr en Cu que va desde 0,2% hasta aproximadamente el 0,8%. Un ajuste potencial de estos datos se representa en la figura 4.3, a partir de los cuales es posible estimar la cantidad de Cr en solución sólida en función de los valores de PTE obtenidos en la curva $\Delta S_{\text{exp}} - \Delta S_{\text{deformación}}$ mostrada en la figura 4.2.

Es importante recordar que la variación $\Delta S_{\text{exp}} - \Delta S_{\text{deformación}}$ mostrada en la figura 4.2 (de 0 a aproximadamente -300 nV / K) corresponde a una variación del valor de PTE de la aleación de -1900 nV / K a -2200 nV / K con respecto al valor de PTE de cobre puro. Con estos valores relativos al cobre puro se ha construido la figura 4.3 y así estimado el contenido de Cr. En dicho gráfico se indican también las estimaciones de contenido de Cr en solución de los materiales recocidos después de 4 y 12 pases de ECAP (líneas rojas), los cuales serán discutidos más adelante.

De la figura 4.3 se puede concluir que la cantidad de Cr en solución es inicialmente de 0,45%, aumentando hasta 0,54% para la deformación máxima (ver además tabla 4.2). Sin embargo, la solubilidad de Cr, estimada según el diagrama de equilibrio, a la temperatura de solubilización es de 0,62% [20], que es superior a la de los valores deducidos a partir de las medidas de PTE. Esto sugiere que puede existir formación de aglomerados de soluto y/o una precipitación incipiente de Cr durante el templado en agua, posterior al tratamiento térmico de solubilizado, tal y como han constatado otros autores [15].

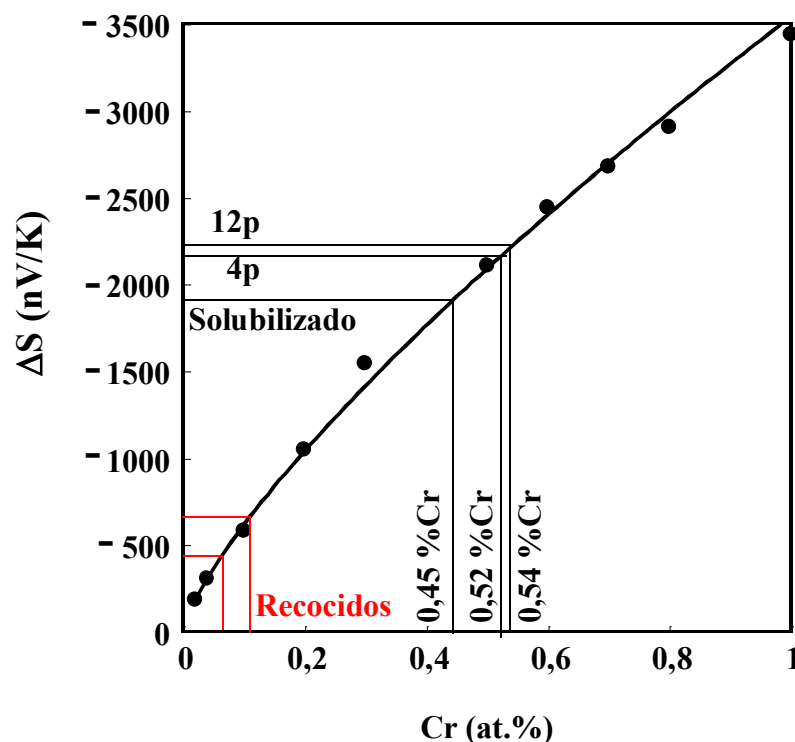


Figura 4.3. - Variación del PTE (ΔS) con el contenido de átomos de Cr en Cu. El estado de referencia es cobre puro. Se indican las estimaciones de contenido de Cr en solución de los materiales procesados en estado solubilizado y de los materiales recocidos después del procesado.

Se puede entonces concluir de las medidas de PTE que después del tratamiento térmico de solubilizado el contenido de Cr en solución sólida es bajo, 0,45%, el cual aumenta debido a la redisolución de agregados de átomos y/o pequeños precipitados que ocurre durante el procesado, conduciendo al rápido incremento de la solubilidad evidenciado, alcanzando la saturación cerca del 0,54% después de 12 pases ECAP, presumiblemente cuando todos los agregados y/o pequeños precipitados han sido disueltos.

En la tabla 4.2 se resumen los valores experimentales de PTE, junto con las contribuciones estimadas según la concentración de vacantes, la cantidad de deformación y la variación de contenido de átomos de soluto con la deformación. Así como el contenido de Cr después de la deformación.

Tabla 4.2. – Valor experimental de PTE (unidades en nV / K) y de las distintas contribuciones (átomos de Cr, dislocaciones y vacantes) después del procesado. Así como, el contenido de Cr en solución después de la deformación.

Número de pases ECAP	0	2	4	6	8	12
Deformación real (ϵ)	0	1,4	2,8	4,2	5,6	8,4
PTE experimental (ΔS_{exp})	0*	-95	-158	-165	-140	-95
Concentración de vacantes ($\times 10^{-4}$) [12]	-	1,8	2,4	3,2	4,4	6,0
Variación del PTE debido a vacantes ($\Delta S_{\text{vacantes}}$)	0	-9	-12	-16	-22	-30
Variación del PTE debido a la deformación ($\Delta S_{\text{deformación}}$)	0	57	97	132	164	222
Variación del PTE debido a los átomos soluto de Cr ($\Delta S_{\text{exp}} - \Delta S_{\text{deformación}}$)	0	-152	-255	-297	-304	-317
Contenido de Cr (% at.) después de la deformación	0,45	0,49	0,522	0,533	0,536	0,54

* El material solubilizado se ha tomado como cero (estado de referencia).

4.2.2 Evolución del PTE en materiales con recocidos posteriores al procesado ECAP

En la figura 3.5 y en la tabla 3.1, del capítulo anterior, se mostró la variación del PTE de los materiales recocidos durante una hora a 500°C después del procesado ECAP. Después del recocido todos los materiales muestran un incremento notable del PTE, siendo de 573 nV / K, en el material sin procesado (valor cero) y aumentando con la deformación hasta alcanzar un valor de 718 nV / K, en el material más deformado ($\epsilon = 8,4$, doce pases ECAP). Para el análisis de estas medidas, en la figura 4.4 se representa la variación de los valores de PTE para cada estado recocido ($\Delta S_{\text{exp recocido}}$) desde el estado de referencia solubilizado, hasta el más deformado después de 12 pases ECAP ($\epsilon = 8,4$). Además, se muestran en la figura las curvas del efecto de la deformación ($\Delta S_{\text{deformación}}$), curva ya mostrada anteriormente en la figura 4.2, y la resultante de sustraer el efecto de la deformación a los valores experimentales obtenidos después del recocido ($\Delta S_{\text{exp recocido}} - \Delta S_{\text{deformación}}$).

El aumento del PTE con los recocidos solo se explica si ocurre una disminución del contenido de Cr en solución y/o si el efecto de la deformación aumenta. Recordar que los átomos de Cr en solución tienen un efecto negativo en el PTE, mientras que la deformación tiene un efecto positivo, dominado por la elevada densidad de dislocaciones.

Efectivamente, después de estudiar la microestructura se aprecia que a 500°C se producen precipitados nanométricos ($\phi \sim 5$ nm) ricos en cromo, que suponen la reducción del contenido de Cr en solución con los recocidos. Por su parte, el efecto de la deformación en el PTE solo puede aumentar con los recocidos si únicamente son aniquiladas las vacantes (las cuales

disminuyen el PTE) y la densidad de dislocaciones no se ve afectada. Este hecho no se ajusta a la realidad ya que en la caracterización microestructural presentada en el capítulo anterior se observó que aunque sigue existiendo una alta densidad de dislocaciones, esta es ligeramente inferior a la observada en los materiales procesados a temperatura ambiente, no recocidos. Por esta razón se espera que el efecto de la deformación disminuya con los recocidos.

Para comprender como varía el contenido de Cr en solución con la deformación y los recocidos, y a partir de ello, cuantificar que porcentaje atómico precipita, se necesita al igual que en el análisis anterior, sustraer el efecto de la deformación a los valores experimentales de PTE obtenidos. Sin embargo, sin conocer cuantitativamente como varía la densidad de dislocaciones durante el recocido, resulta imposible estimar el efecto de la deformación en el PTE para cada estado. Por este motivo es necesario plantear dos hipótesis que representen los casos extremos y que permitan acotar el rango de variación de contenido de Cr en solución y precipitado:

- (1) Asumir que durante el recocido todas las dislocaciones son eliminadas.
- (2) Asumir que no se elimina ninguna dislocación durante el recocido.

(1) Considerando la hipótesis de que todas las dislocaciones han sido eliminadas durante el recocido, la variación experimental del PTE ($\Delta S_{\text{exp recocido}}$) no estará afectada por la deformación, quedando únicamente determinada por la cantidad de Cr en solución. A partir de los valores de esta curva para cada estado recocido ($\Delta S_{\text{exp recocido}}$) y empleando el gráfico de la figura 4.3 se obtiene el contenido de Cr en solución (ver tabla 4.3). En efecto, estos valores confirman que el incremento del PTE se debe a una drástica reducción del contenido de Cr en solución, el cual alcanza un valor mínimo de 0,064% en el material procesado 12 pases ECAP.

Por otra parte, considerando el incremento de contenido de Cr en solución después del procesado ECAP, estimado en la sección anterior, y la disminución del mismo después de los recocidos, se calcula (ver tabla 4.3) el aumento de contenido de Cr que precipita para los diferentes niveles de deformación.

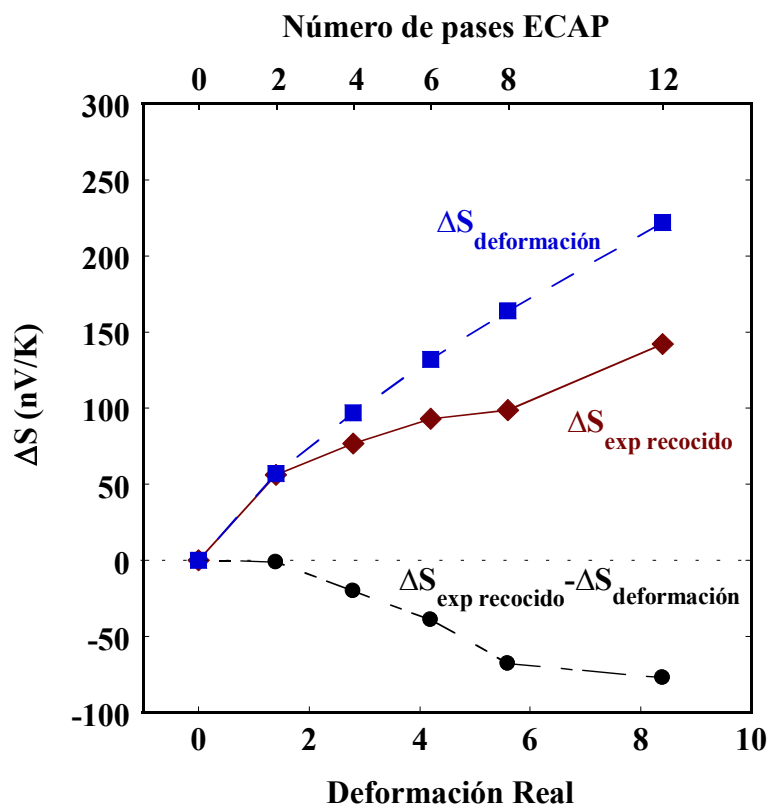


Figura 4.4. - Variación del PTE ($\Delta S_{\text{exp recocido}}$) con la cantidad de deformación producida mediante el procesado ECAP y recocidos posteriores a 500°C. La curva $\Delta S_{\text{exp recocido}} - \Delta S_{\text{deformación}}$ representa la variación de PTE cuando todos los defectos producidos por la deformación están presentes después del recocido.

(2) Si se considera la hipótesis de que ninguna dislocación es aniquilada durante el recocido, los valores de PTE experimentales ($\Delta S_{\text{exp recocido}}$), todavía contienen la contribución al PTE de la elevada densidad de dislocaciones producidas durante la deformación. De esta manera, la influencia de átomos de soluto de Cr después del recocido será la curva mostrada en la figura 4.4 como $\Delta S_{\text{exp recocido}} - \Delta S_{\text{deformación}}$. En este análisis se aprecia una pequeña disminución del valor de PTE después de los recocidos indicando un ligero incremento de la cantidad de Cr en solución. De manera similar se obtiene el contenido de Cr en solución a partir de la figura 4.3 para los distintos estados recocidos, y se resumen en la tabla 4.3, así como la cantidad de Cr que en consecuencia precipita. A pesar de que la cantidad de Cr en solución solo aumenta ligeramente después de la deformación y el recocido, la cantidad de Cr precipitado muestra un notable incremento, que se debe principalmente al incremento de contenido de Cr en solución durante el procesado.

Tabla 4.3. – **Valor experimental de PTE y de las distintas contribuciones (átomos de Cr, dislocaciones y vacantes) después del procesado y los recocidos durante una hora a 500°C. Así como, los valores calculados de contenido de Cr en solución y en precipitados.**

Número de pases ECAP	0	2	4	6	8	12
Deformación real (ϵ)	0	1,4	2,8	4,2	5,6	8,4
PTE experimental después del recocido ($\Delta S_{\text{exp recocido}}$)	0*	56	77	93	96	145
Contenido de Cr (% at.) en solución asumiendo que todas las dislocaciones son eliminadas	0,092	0,081	0,075	0,072	0,069	0,064
Contenido de Cr (% at.) precipitado asumiendo que todas las dislocaciones son eliminadas	0,36	0,41	0,45	0,46	0,47	0,48
PTE después del recocido asumiendo que no se aniquilan dislocaciones ($\Delta S_{\text{exp recocido}} - \Delta S_{\text{deformación}}$)	0	-1	-20	-39	-68	-77
Contenido de Cr (% at.) en solución asumiendo que no se eliminan dislocaciones	0,092	0,092	0,094	0,095	0,10	0,11
Contenido de Cr (% at.) precipitado asumiendo que no se eliminan dislocaciones	0,36	0,40	0,43	0,44	0,44	0,43

* El material solubilizado, deformado y recocido se ha tomado como cero (estado de referencia).

Como se ha dicho anteriormente las dos hipótesis planteadas representan casos extremos, y la situación real se encuentra entre medias. Por este motivo, no se puede establecer con certeza como varía el contenido de Cr en solución después del recocido, en función de la deformación previa. Lo que sí se puede concluir es que se espera que dicha variación sea pequeña: variando de 0.092% a más de 0.064%, pero menos de un 0.11%, para la mayor deformación alcanzada ($\epsilon = 8,4$).

Se evidencia con claridad que al aumentar el contenido de Cr inicial en solución con el incremento de la deformación (de 0.45% a 0.54%), la cantidad de Cr precipitado aumenta considerablemente al recocer los materiales deformados. En este respecto, resulta fundamental hacer una distinción entre precipitados de Cr y la cantidad de Cr que precipita, para el análisis de endurecimiento que se discutirá más adelante. Como se ha demostrado mediante la técnica de PTE durante el templado ocurre una aglomeración de átomos de Cr y una precipitación incipiente (nucleación) muy fina, quedando en solución solo un 0.45% de contenido de Cr. El recocido de una hora a 500°C de este estado, conduce a la precipitación de una parte del contenido de Cr en solución, pero en paralelo provocará el crecimiento de la precipitación incipiente, formada durante el templado. Esto permite comprender que aunque el contenido de Cr que precipita varía con el aumento de la deformación, la cantidad de precipitados resultante del recocido, será similar en todos los estados, independientemente de la cantidad de deformación previa. Dicha cantidad de precipitados estará determinada por el estado de equilibrio que se alcanza en el tiempo y a la temperatura del recocido. Esta cuestión

se tendrá en cuenta en el análisis de endurecimiento por precipitación, al comparar los materiales que han sido procesados en estado solubilizado y en los distintos estados recocidos.

Otro aspecto a tener en cuenta después del análisis de las medidas de PTE, es el efecto de la precipitación incipiente en la evolución de la microestructura, específicamente durante los primeros pases de procesado ECAP cuando estos aún no han sido redisueltos completamente. Se conoce [22-24] que la presencia o no de partículas de segunda fase condiciona la microestructura obtenida con el procesado. En función del tamaño y espaciado de estas partículas se puede acelerar o retardar el proceso de refinamiento microestructural [22, 23]. Se tendrá en cuenta así una situación más realista en el análisis de la evolución de la microestructura, ya que inicialmente se suponía todo el Cr en solución sólida o como grandes partículas.

4.3 ANÁLISIS DE LA EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL

4.3.1 Refinamiento microestructural durante el procesado ECAP

A partir de la caracterización microestructural, presentada en el capítulo anterior, se pudo apreciar que independientemente del estado inicial del material o la temperatura de procesado, la microestructura inicial se refina considerablemente durante el procesado ECAP. El tamaño medio inicial de 60 μm se reduce a menos de 200 nm con todas las condiciones de procesado estudiadas. Estas microestructuras además son similares entre sí y se caracterizan por granos finos, subdivididos por subgranos con baja desorientación angular en sus fronteras.

Como se ha detallado en la introducción, en materiales con energía de defecto de apilamiento media o alta como la aleación estudiada, el refinamiento microestructural ocurre a partir de la subdivisión gradual de los granos por estructuras de dislocaciones de baja energía [25]. Durante las etapas iniciales de deformación (primer pase del procesado ECAP) los granos son subdivididos por bloques de células delimitados por paredes densas de dislocaciones y/o microbandas y que contienen dislocaciones agrupadas en células en su interior [25, 26]. Con el aumento de la deformación severa el tamaño de los bloques de células se reduce y se aproxima al tamaño de las células contenidas en su interior, mientras que la densidad de dislocaciones en las paredes densas aumenta y con ello su desorientación angular. De esta manera, el continuo incremento de la deformación conduce a un refinamiento

microestructural y a un aumento de la desorientación angular en las fronteras, que para deformaciones medias o altas ($\epsilon > 2$) es lo suficientemente alta como para ser consideradas fronteras de granos o subgranos [26]. Algunos de estos aspectos han sido observados durante el estudio microestructural mediante MET, presentado en el capítulo anterior. Por ejemplo, en la figura 3.8 se aprecia que después de 8 y 12 pases a temperatura ambiente las paredes densas tienen una alta densidad de dislocaciones y una desorientación que aunque baja puede ser considerada como frontera de subgrano.

En este sentido, la similitud en todas las microestructuras obtenidas permite comprender que ni la variación de la temperatura de procesado, ni las distintas condiciones iniciales de la aleación modifican el **mecanismo** de refinamiento microestructural. Sin embargo, el tamaño de grano medio obtenido sí que varía para las distintas condiciones de procesado, por lo que resulta de interés analizar como la temperatura de procesado y el estado inicial del material condicionan el **grado** de refinamiento microestructural que se alcanza.

(a) Material solubilizado procesado a temperatura ambiente

Diversos estudios [27-29] han demostrado que la energía de defecto de apilamiento (SFE) juega un papel determinante en el refinamiento microestructural de materiales procesados por ECAP. Se ha demostrado que disminuyendo la SFE con la adición de elementos aleantes se consiguen materiales con un menor tamaño de grano para un mismo grado de deformación. Recientemente, Kapoor et ál. [30] han publicado que la adición de Cr y Zr, en la misma concentración que en la aleación estudiada, reduce la SFE del Cu puro (78 mJ/m^2 [29]) hasta 37 mJ/m^2 . Una reducción tan significativa serviría para explicar los reducidos tamaños de grano/subgrano obtenidos durante el procesado a temperatura ambiente del material solubilizado (148-186 nm) en comparación a los publicados en la literatura para Cu puro procesado por ECAP a temperatura ambiente y niveles de deformación similares (ver tabla 4.4). En comparación con una aleación [31] de Cu-Cr-Zr que tiene un contenido de Cr y Zr similar en solución sólida, se obtienen valores similares. También son más finos los tamaños de grano/subgrano obtenidos en el presente estudio que los alcanzados durante el procesado de una aleación de Cu-Cr [32], también presentada en la misma tabla.

Tabla 4.4 Comparativa de tamaños de grano/subgrano obtenidos según la energía de defecto de apilamiento de Cu y Cu-Cr-Zr procesados por ECAP a temperatura ambiente.

Materiales	Tamaño de grano/subgrano (nm)	Deformación equivalente	SFE (mJ/m ²)
Cu-Cr-Zr*	152	8,4	37
Cu puro [29]	314	8	78
Cu puro [33]	270	6	78
Cu-0,44Cr-0,2Zr (% wt.) [31]	160	8	-
Cu-0,69Cr (% wt.) [32]	230	12	-

* Aleación estudiada en el presente trabajo.

Con el valor de SFE obtenido por Kapoor et ál. [30] se puede aplicar el modelo teórico desarrollado recientemente por Mohamed [34] para predecir el tamaño de grano mínimo que se puede alcanzar mediante el procesado ECAP. Es importante mencionar que el modelo ha sido desarrollado para materiales procesados por molienda mecánica, sin embargo se ha demostrado que puede ser aplicado a materiales procesados por ECAP [29, 35]. Según Mohamed [34] el tamaño de grano mínimo (D_{min}) y la energía de defecto de apilamiento (γ) se relacionan de la siguiente manera:

$$\frac{D_{min}}{b} = A \left(\frac{\gamma}{Gb} \right)^q \quad (4.3)$$

donde \mathbf{b} es el vector de Burgers, \mathbf{A} es una constante adimensional, \mathbf{G} el módulo de cizalla y \mathbf{q} es un factor que depende de las condiciones de procesado y el mecanismo de deformación del material [29]. Según se ha mencionado en la introducción para materiales procesados por ECAP [35] las constantes toman valores de $A = 3,03 \times 10^4$ y $q = 0,696$. Introduciendo los valores de $b = 0,256 \times 10^{-9}$ m, $\gamma = 37 \times 10^{-3}$ J/m², $G = 45 \times 10^9$ Pa se obtiene un tamaño mínimo de grano/subgrano de 142 nm. Dicho valores muy similar al obtenido en el presente estudio después de 8 pases ECAP, lo que permite comprender que una vez alcanzado este grado de deformación el incremento del número de pases ECAP no conducirá a un mayor refinamiento microestructural bajo las mismas condiciones de deformación, explicando así el tamaño de grano/subgrano constante obtenido entre 8 y 12 pases ECAP en este trabajo.

Sin embargo, la adición de Cr y Zr en solución no solo afecta la evolución de la microestructura por la manera en que modifican la energía de defecto de apilamiento de la aleación. Los átomos de soluto de Cr y Zr crean distorsiones elásticas en la red de Cu debido a sus diferencias de tamaño, creando de esta manera campos de tensión que interactúan (atraen

o repelen) con los de las dislocaciones [36, 37]. Estas interacciones de átomos de soluto/dislocaciones generan una fricción durante el deslizamiento de las dislocaciones, que reduce notablemente su movilidad. Aún más, con la alta densidad de dislocaciones y vacantes que se generan durante el procesado ECAP, la difusión de átomos de soluto a lo largo de las dislocaciones se ve favorecida, pudiéndose dar la formación de atmósferas de Cottrell [36] alrededor de las dislocaciones, de manera que estas quedan ancladas.

Por otra parte, el análisis de las medidas de Poder Termoeléctrico discutidas anteriormente confirmó que durante el templado en agua, posterior al tratamiento de solubilización de la aleación, se forman aglomerados de átomos de soluto e incluso pequeños precipitados. Estos aglomerados y precipitados incipientes también constituyen barreras al movimiento de las dislocaciones, de manera que al igual que los átomos de soluto, contribuyen a reducir la movilidad de las dislocaciones. Son estos factores, junto con la disminución de la energía de defecto de apilamiento, los que modifican notablemente la evolución de la microestructura permitiendo obtener un mayor grado de refinamiento microestructural si se compara con cobre puro.

(b) Materiales procesados en estado recocido a temperatura ambiente

Los materiales procesados en estado recocido tienen una energía de defecto de apilamiento muy similar a la del cobre puro, ya que después de los recocidos la concentración de átomos de soluto en solución es prácticamente nula. Esto implica que las dislocaciones no estarán tan disociadas como en el caso del material solubilizado, por lo que tendrán mayor facilidad para recuperarse mediante deslizamiento cruzado y/o trepado, de manera similar a lo que ocurre en cobre puro. Sin embargo, en estos materiales después de 4 pases ECAP a temperatura ambiente también se logra un gran refinamiento microestructural. Así en los materiales recocidos a 450°C y 500°C los tamaños de grano/subgrano obtenidos durante el procesado son inferiores al obtenido en el material solubilizado procesado hasta la misma cantidad de deformación, mientras que en los materiales recocidos a 600°C y 700°C el mismo procesado conduce a tamaños de grano/subgrano similares a los del material solubilizado.

Como se observó en el capítulo anterior (figura 3.11) con los recocidos se obtienen precipitados que tienen un diámetro medio de 4-5 nm, en el caso de los recocidos a 450°C y 500°C, de 12 nm a 600°C y 18 nm a 700°C. Estos precipitados son demasiado finos como para crear zonas de deformación con rotaciones significativas de la matriz, que puedan generar

dislocaciones y favorecer la creación de nuevas fronteras de alto ángulo [38]. En cambio, ha sido demostrado [38-40] que durante deformaciones bajas una fina dispersión de partículas de segunda fase representa un obstáculo efectivo al movimiento de las dislocaciones, lo que hace que disminuya su capacidad de recuperación y aumente rápidamente su densidad. Esta alta densidad de dislocaciones, retenida desde las etapas iniciales de la deformación, acelerará la formación de estructuras celulares de baja energía, de manera que también se obtiene una microestructura muy fina.

El grado de refinamiento microestructural que se alcanza con la presencia de los precipitados no solo está determinado por su tamaño, sino también por su distribución como se ha demostrado en estudios previos [22]. En la figura 3.11 del capítulo anterior se observó que todos los recocidos conducen a distribuciones homogéneas de precipitados en la matriz, y por tanto el espaciado entre precipitados caracterizará su distribución en el material. Como el movimiento de las dislocaciones ocurre mayoritariamente en el plano de deslizamiento, se puede tomar como buena aproximación el espaciado planar entre precipitados (λ_p), definido como $\lambda_p = \phi / (f_v)^{1/2}$ [24], siendo ϕ el tamaño medio de los precipitados y f_v su fracción en volumen.

De esta manera el espaciado entre precipitados caracteriza la distribución de los precipitados teniendo en cuenta de manera intrínseca también su tamaño, y que como se ha mencionado, son los dos principales factores en el refinamiento microestructural de los materiales procesados en estado recocido. Para un mejor análisis, en la figura 4.5 se ha representado el tamaño de grano/subgrano en función del espaciado entre precipitados, para los materiales procesados 4 pases ECAP tanto en estado solubilizado como recocido.

Los valores medios de tamaño de grano/subgrano y de precipitados se resumen en la tabla 3.2, al final del capítulo anterior. Los valores de fracción en volumen de precipitados han sido calculados a partir del diagrama de equilibrio [20] que varían entre 0,0062 a 450°C y 0,0049 a 700°C. Es importante destacar que no se emplean los valores obtenidos mediante Poder Termoeléctrico debido a que con esta técnica se calculó la cantidad de átomos de soluto que precipita, mientras que la fracción en volumen a partir del diagrama de equilibrio tiene en cuenta la cantidad que precipita (igual a PTE), más los precipitados que crecen a partir de pequeños precipitados y aglomerados que se forman durante el templado en agua, posterior al tratamiento de solubilizado.

En la figura 4.5 se ha representado también la microdureza del material en estado solubilizado y después de los recocidos (sin deformación severa) en función del espaciado entre precipitados. Al ser la dureza una medida de la resistencia del material a la deformación plástica, esta es proporcional a la tensión de fluencia del material [36]. De esta manera a partir de la evolución de la microdureza, se tiene una medida de la densidad de dislocaciones generada/retenida durante el procesado en función del estado inicial del material.

Como se ha analizado anteriormente, en el material solubilizado las dislocaciones tienen una movilidad reducida por la fuerza de fricción que se crea por la presencia de átomos de soluto en la matriz, además de que se encuentran más disociadas por la disminución de la SFE. Estos obstáculos al movimiento de las dislocaciones conducen a la retención y generación de una mayor densidad de dislocaciones que favorecen el refinamiento microestructural. En la figura 4.5 se aprecia que los valores de microdureza de los materiales recocidos a 450°C y 500°C son muy superiores al del material solubilizado, lo que evidencia que estos finos precipitados de 4-5 nm y espaciados entre sí 40-50 nm, son un obstáculo mucho más efectivo al movimiento de las dislocaciones que los átomos de soluto en solución. Al ser estos materiales más duros se requerirá la generación de una mayor densidad de dislocaciones para poder deformar el material durante el procesado. Esta mayor densidad de dislocaciones generada/retenida explica que con la presencia de estos finos precipitados se obtenga un mayor refinamiento que en el material solubilizado, tal y como se observa en la figura 4.5.

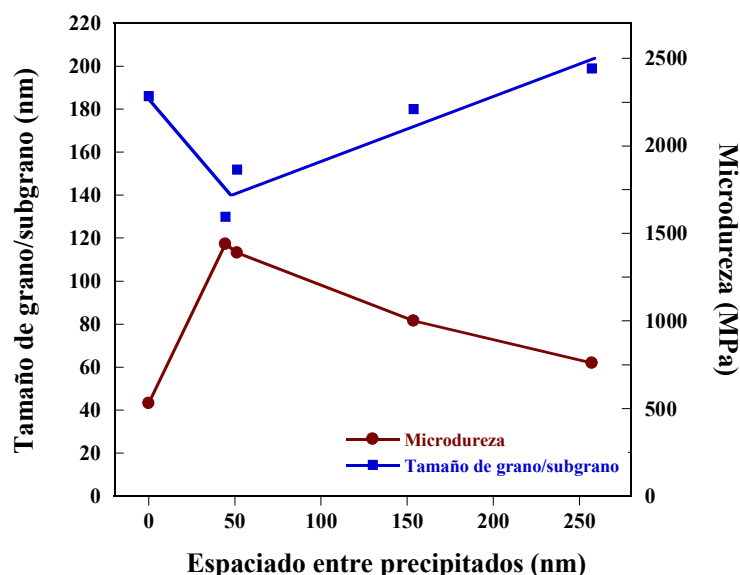


Figura 4.5 (azul) Tamaño de grano/subgrano en función del espaciado entre precipitados de los materiales en estado solubilizado y recocido, procesados 4 pases a temperatura ambiente. También se representa (burdeos) la microdureza del material solubilizado y de los recocidos sin procesado ECAP en función del espaciado entre precipitados.

Con el aumento de la temperatura de recocido a 600°C y 700°C los precipitados crecen a 12 y 18 nm, y con ello aumenta su espaciado a 154 y 257 nm, respectivamente. Un análisis de la microdureza (figura 4.5) muestra que estos materiales tienen valores similares al del material solubilizado, que son bastante inferiores a los de los materiales recocidos a 450°C y 500°C. Por lo que considerando una vez más que la microdureza del material es proporcional la densidad de dislocaciones que se genera durante la deformación, se comprende que en estos materiales se tienen valores similares de densidad de dislocaciones, a los del material solubilizado. Esto explica que después del procesado en estos tres materiales se alcancen valores similares de tamaño de grano/subgrano (figura 4.5). Por otra parte, el menor grado de refinamiento en los materiales recocidos a 600°C y 700°C, con respecto a los materiales recocidos a 450°C y 500°C, está relacionado con el notable incremento del espaciado entre precipitados. A pesar de que el aumento del tamaño de los precipitados hace que estos sean un obstáculo más difícil de superar por las dislocaciones, el aumento del espaciado hace que el recorrido libre medio de las dislocaciones también sea mayor, lo que facilita la interacción entre dislocaciones y su recuperación, conduciendo finalmente a una menor densidad de dislocaciones.

Otro aspecto relevante que se puede analizar en la figura 4.5 es si existe algún efecto de anclaje de las fronteras por parte de los precipitados, de manera que su espaciado determine el tamaño de subgrano. En este punto es importante enfatizar una vez más, que los precipitados obtenidos son demasiado pequeños para generar rotaciones considerables en la matriz que favorezcan la formación de fronteras de alto ángulo geométricamente necesarias. Estos finos precipitados más bien están relacionados con la formación de fronteras de dislocaciones incidentales, es decir con la retención de dislocaciones durante su deslizamiento. En el caso de los materiales recocidos a 450°C y 500°C el espaciado de los precipitados es considerablemente menor al tamaño de grano/subgrano (D) obtenido ($\lambda_p \approx 0,3D$). Esto implica que estos pequeños precipitados (4-5 nm) reducen de manera efectiva la movilidad de las dislocaciones, pero son obstáculos demasiado débiles como para anclar completamente las dislocaciones. Durante el estudio microestructural se observó que durante el procesado ECAP de estos materiales el tamaño medio de los precipitados se reduce ligeramente (ver figuras 3.12, 3.17 y tabla 3.2), lo que implica que parte de estos precipitados, todavía coherentes con la matriz, son cizallados por las dislocaciones. En cambio, en la figura 4.5 se aprecia que en los materiales recocidos a 600°C y 700°C, el tamaño de grano/subgrano y el espaciado entre

precipitados son más similares ($\lambda_p \approx 0,85 \sim 1,28D$). Como se observó en el capítulo anterior (figura 3.11) con el aumento de la temperatura de recocido a 600°C y 700°C, los precipitados crecen y pierden coherencia con la matriz, lo que los convierte en obstáculos más difíciles de superar por las dislocaciones. La caracterización cuantitativa de estos precipitados no evidenció la ocurrencia de cizalla, por lo que las dislocaciones para superar estos precipitados tienen que contornearlos, lo que es mucho más difícil. Por este motivo se comprende que los precipitados más grandes, obtenidos con los recocidos a 600°C y 700°C, anclen de manera efectiva las fronteras incidentales que se forman durante el procesado, de manera que su espaciado determina en gran medida el tamaño de subgrano.

Por último, en la figura 4.6 se muestran los valores de microdureza en función del espaciado entre precipitados del material solubilizado y de los recocidos antes del procesado y después de 4 pases ECAP. Como se observa, después de 4 pases ECAP la microdureza muestra la misma tendencia que en los estados iniciales. Esto confirma que el análisis antes realizado, a partir de la relación de proporcionalidad entre la microdureza y la densidad de dislocaciones, no solo es válido para las etapas iniciales de deformación, sino que después de 4 pases sigue teniendo sentido.

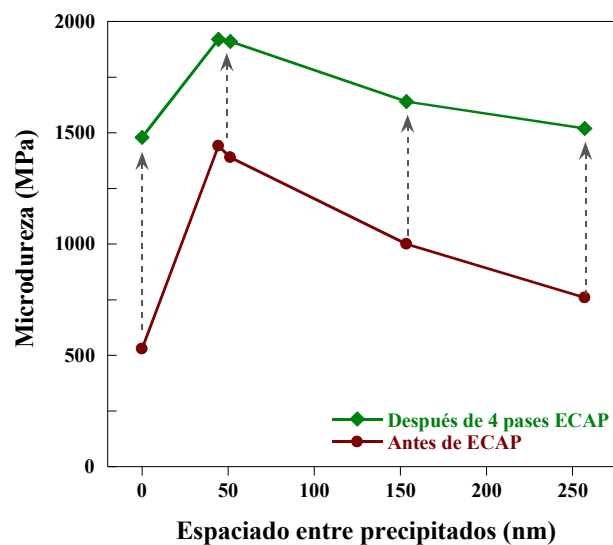


Figura 4.6 Microdureza de los materiales solubilizados y recocidos, antes del procesado ECAP y después de 4 pases en función del espaciado entre precipitados.

(c) Materiales procesados a alta temperatura**- Materiales procesados a 450°C en estado solubilizado**

Durante el estudio microestructural de los materiales procesados a 450°C en estado solubilizado se observó que a pesar de la elevada temperatura se logra alcanzar un alto grado de refinamiento microestructural. Se obtuvieron tamaños de grano/subgrano entre 160-215 nm, es decir prácticamente del mismo orden de magnitud que los procesados a temperatura ambiente. Además, la subestructura es bastante homogénea, con granos/subgranos mucho más equiaxiales y delimitados por fronteras más nítidas que las obtenidas a temperatura ambiente. Cualitativamente también se pudo apreciar que la densidad de dislocaciones en el interior de los subgranos sigue siendo alta. Por otra parte, durante el procesamiento se produce una precipitación muy fina, obteniéndose después de 8 pases una distribución y tamaños de precipitados similar a la obtenida con los recocidos de una hora a 450°C del material solubilizado ($\phi \approx 4$ nm, $\lambda_p \approx 51$ nm). En este sentido, cabe recordar según explicado en la sección experimental (ver §2.2), que después de 8 pases a 450°C el material ha estado expuesto a la temperatura aproximadamente una hora, de manera que el efecto de precipitación durante el procesamiento es equivalente al del recocido.

Para comprender como se alcanza en estos materiales tan alto grado de refinamiento microestructural hay que tener en cuenta los distintos procesos que tienen lugar durante el procesamiento. Al elevar la temperatura a 450°C la fuerza de procesamiento en el primer máximo disminuye en 20-30 kN (ver figura 3.4 (a)) con respecto al material procesado a temperatura ambiente, lo que implica que será necesario generar una menor densidad de dislocaciones durante la deformación. Además, la elevada temperatura aumenta considerablemente la movilidad de las dislocaciones, lo que incrementa la probabilidad de aniquilarse en el interior de los subgranos o de formar estructuras de baja energía. Esta mayor velocidad de recuperación en materiales procesados a alta temperatura se ha visto que conduce a la ralentización del refinamiento microestructural, obteniéndose tamaños de grano más grandes y fronteras con menor desorientación a medida que se aumenta la temperatura de procesamiento [41, 42]. Sin embargo, los precipitados que nuclean en las dislocaciones y crecen durante el procesamiento contrarrestan el efecto de la temperatura, ya que reducirán la movilidad de las dislocaciones y por tanto disminuirán la capacidad de recuperación del material. Estos precipitados crecerán con el aumento del número de pases ECAP, convirtiéndose en obstáculos cada vez más difíciles de superar por las dislocaciones. Se comprende así que el

balance entre la generación de dislocaciones durante el procesado y la velocidad de recuperación, condicionada tanto por la temperatura como por los precipitados, determinará el grado de refinamiento microestructural que se logra alcanzar.

En la figura 4.7 se comparan los tamaños de grano/subgrano de los materiales procesados en estado solubilizado a temperatura ambiente y a 450°C. Se aprecia que aunque el tamaño después de 4 pases es ligeramente inferior cuando se procesa a 450°C, este crece después de 8 pases y como consecuencia se obtiene un tamaño superior que a temperatura ambiente. El mayor refinamiento microestructural alcanzado durante los primeros pases en el material procesado a alta temperatura evidencia que aunque se genera una menor densidad de dislocaciones durante la deformación, los nano-precipitados impiden de manera más efectiva los procesos de recuperación, conduciendo así al refinamiento microestructural. Otros autores [43] han tenido resultados similares al elevar la temperatura de procesado y también concluyen que la precipitación simultánea favorece el refinamiento microestructural. Sin embargo, con el aumento del número de pases ECAP el tamaño de grano/subgrano crece, evidenciando que para altas deformaciones los procesos de recuperación cobran mayor importancia, como también han sugerido otros autores [42, 44]. En la figura 3.4 (a), mostrada en el capítulo anterior, se observa además que la fuerza de procesado en el primer máximo es prácticamente constante desde el segundo hasta el octavo pase, es decir no se aprecia endurecimiento con el aumento de la deformación, aunque la precipitación debería contribuir a un aumento del endurecimiento. Esto demuestra que la recuperación a esta temperatura juega un papel determinante en la evolución microestructural.

Por otra parte, en la misma figura se observa que el material procesado a temperatura ambiente en estado recocido a 450°C tiene un tamaño de grano/subgrano menor que el material procesado a alta temperatura. En este material los precipitados están presentes en la aleación antes de que comience la deformación contribuyendo a su endurecimiento, lo que significa una fuerza de procesado 65 – 70 kN superior (ver figura 3.4) y como consecuencia se genera una densidad de dislocaciones más elevada. Además, a temperatura ambiente los procesos de recuperación son mucho más lentos y por tanto el refinamiento microestructural es mayor.

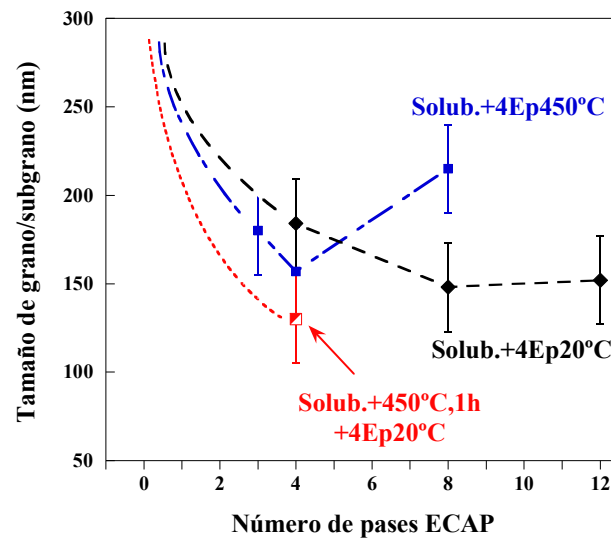


Figura 4.7 Evolución del tamaño de grano/subgrano en función del número de pases ECAP de los materiales procesados a temperatura ambiente y a 450°C en estado solubilizado. Como referencia también se muestra el material recocido una hora a 450°C y procesado 4 pases a temperatura ambiente.

- Materiales procesados a 150°C y 300°C en estado recocido

Durante el estudio microestructural de los materiales procesados a 20°C, 150°C y 300°C en estado recocido a 500°C se observó que el refinamiento microestructural alcanzado es del mismo orden de magnitud (152 – 172 nm) para las tres condiciones de procesamiento (figura 4.8). En el caso del material procesado a 150°C la subestructura es muy similar a la del material procesado a temperatura ambiente (ver figura 3.30 (a)), mientras que a 300°C se obtuvo una microestructura de granos/subgranos más equiaxiales (figura 3.30 (b)). En cuanto a la precipitación, no se observaron diferencias significativas con respecto a la observada después del procesamiento a temperatura ambiente, es decir el tamaño medio de los precipitados es de 4 nm y se encuentran espaciados 50 nm aproximadamente. Esto indica que a 150°C y 300°C los precipitados también son parcialmente cizallados y que no ocurre precipitación adicional durante el procesamiento. Esto último se corroboró además mediante ensayos de dureza, ya que al recocer el material procesado a temperatura ambiente durante una hora a 150°C y 300°C los valores de dureza no variaron significativamente.

Al elevar la temperatura de procesamiento a 150°C y 300°C la fuerza de procesamiento en el primer máximo disminuye en 40 kN y 60 kN, respectivamente, en relación al material procesado a temperatura ambiente. Esto implica que durante la deformación se generará una menor densidad de dislocaciones en estos materiales. Aún así, como se ha visto los tamaños de grano/subgrano son muy similares, observándose solo un ligero crecimiento después de 8

pases a 300°C (figura 4.8). Esto evidencia que a estas temperaturas la velocidad de recuperación no es lo suficientemente alta como para ralentizar el refinamiento microestructural, estando determinada en gran medida dicha velocidad por la fina distribución de nano-precipitados obtenida con los recocidos previos al procesado.

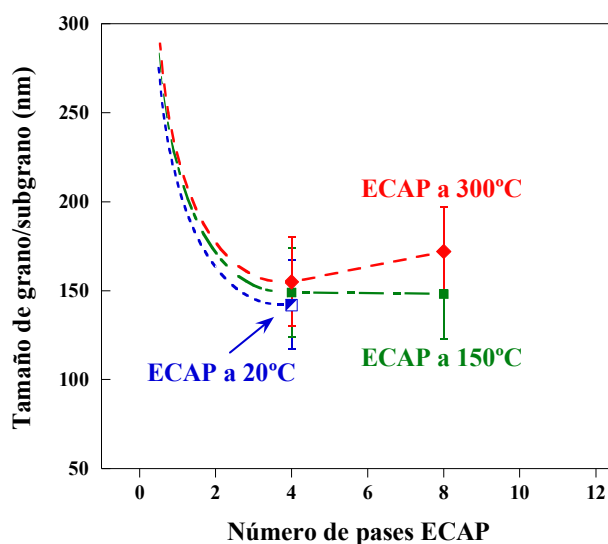


Figura 4.8 Evolución del tamaño de grano/subgrano en función del número de pases ECAP de los materiales procesados a 20°C, 150°C y 300°C en estado recocido de una hora a 500°C.

4.3.2 Modificación microestructural durante los recocidos posteriores al procesado ECAP

El estudio mediante MEB y MET ha confirmado que al recocer entre 450°C y 600°C los materiales procesados en estado solubilizado el tamaño de grano solo crece ligeramente (ver figura 4.9) y la subestructura está parcialmente recuperada, todavía con una alta densidad de dislocaciones libres en el interior de los subgranos (ver figura 3.20 (a y b)). En cambio, en el material recocido a 700°C se alcanza un tamaño de grano/subgrano considerablemente más grande ($D = 2,6 \mu\text{m}$) y se observó una subestructura de células de dislocaciones muy bien definidas con apenas dislocaciones libres en su interior (ver figura 3.20 (c) y 3.21 (b)). Además se pudo apreciar que los tamaños y distribuciones de precipitados obtenidos con estos recocidos son muy similares a los obtenidos con los recocidos del material solubilizado sin procesar (ver figura 3.11 y tabla 3.2). Se midieron tamaños de precipitados de 4-5 nm, 12 nm y 15 nm, después de los recocidos a 450°C-500°C, 600°C y 700°C, respectivamente.

Anteriormente se mostró que los nano-precipitados obtenidos con los distintos recocidos del material solubilizado representaban obstáculos efectivos al movimiento de las dislocaciones.

Se espera que estos precipitados también se opongan al movimiento de las fronteras de grano/subgrano durante los recocidos posteriores al procesado, restringiendo así el crecimiento de grano/subgrano. Zener [45] propuso un mecanismo de anclaje de fronteras debido a la presencia de partículas de segunda fase, en el que se plantea que la magnitud del efecto de anclaje está determinada por la cantidad de partículas en la frontera y por la curvatura promedio de la frontera, de manera que existe una relación entre el tamaño y número de partículas y el tamaño de grano de equilibrio. Esta relación es la siguiente [45]:

$$D_{Zener} = \frac{2\phi}{3f_v} \quad (4.4)$$

La fuerza motriz del crecimiento de grano es la reducción de energía en la superficie de las fronteras que se produce al reducir la fracción de área de frontera por unidad de volumen [36]. Esta reducción de área se obtiene aumentando el radio de curvatura de dicha frontera, pero también si hay precipitados o partículas que ocupan cierta superficie de dicha frontera. De esta manera una frontera que se mueve a través de un precipitado reduce su área y en consecuencia su energía, y para continuar su movimiento tiene que crear el área de frontera que ocupaba dicho precipitado, siendo esto menos energéticamente favorable. Esto permite comprender que los precipitados presentes en la matriz ejercen una fuerza que se opone al movimiento de las fronteras durante el crecimiento de los granos.

Teniendo tan fina distribución de precipitados y observándose solo un ligero crecimiento de grano/subgrano tiene sentido analizar mediante el modelo de Zener el crecimiento de los granos y subgranos con los recocidos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que este modelo predice el tamaño de grano de equilibrio, por lo que se aplica al crecimiento de fronteras de grano, las cuales tienen un espesor considerablemente inferior al tamaño de las partículas. Además, si el crecimiento está precedido por la recrystalización, o el material no ha sido deformado previamente, las fronteras se mueven por una matriz con una baja densidad de dislocaciones libres. En el presente estudio la situación es diferente, las fronteras de subgrano tienen un espesor comparable al de los precipitados y en el interior de los granos todavía existe una alta densidad de dislocaciones libres. Aún así, ya que los precipitados en las fronteras de subgrano (aunque estas tienen mayor espesor) también ocupan un volumen, estos reducirán el área de frontera y así su energía, ejerciendo de manera similar un efecto de anclaje. Además, la presencia de una densidad de dislocaciones más alta solo modifica (acelerará) la cinética de crecimiento de grano/subgrano, alcanzándose más rápidamente el

tamaño de grano de equilibrio. Por estos motivos el empleo del modelo de Zener se puede tomar como una buena aproximación en el análisis de los materiales recocidos.

Al calcular el tamaño de grano de equilibrio que se alcanza con las distribuciones de precipitados que se obtienen con los distintos recocidos a 450°C, 500°C, 600°C y 700°C se estima que $D_{Zener} = 376$ nm, 437 nm, 1,4 μm y 2,5 μm , respectivamente. Como se observa con el aumento de la temperatura de recocido y el consecuente crecimiento del tamaño y espaciado de los precipitados, el efecto de anclaje de estos disminuye de manera que el tamaño de grano de equilibrio que se obtiene es mayor. Además, los valores de D_{Zener} obtenidos para los recocidos entre 450°C y 600°C son mayores que los medidos experimentalmente (ver figura 4.9 y tabla 3.2), mientras que a 700°C estos son similares ($D_{exp} = 2,6$ μm). Esto evidencia que para temperaturas menores a 600°C una hora de recocido no es suficiente para alcanzar el estado de equilibrio, mientras que a 700°C la temperatura es lo suficientemente alta como para acelerar tanto la cinética de crecimiento de grano, como la de los precipitados, de manera que en una hora de recocido se logra alcanzar el tamaño de grano de equilibrio.

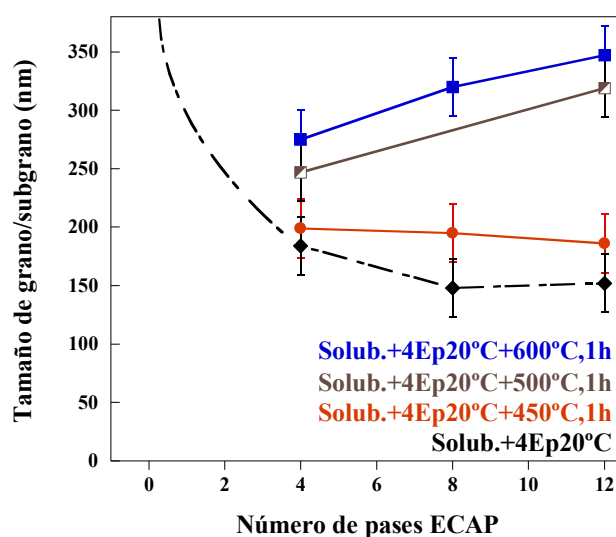


Figura 4.9 Evolución del tamaño de grano/subgrano con los recocidos de los materiales procesados en estado solubilizado 4, 8 y 12 pases ECAP a temperatura ambiente.

También en la figura 4.9 se puede apreciar que los recocidos provocan un mayor crecimiento de grano/subgrano en los materiales sometidos a 8 y 12 pases ECAP, que en los procesados solo hasta 4 pases. Esto se explica porque la energía mecánica acumulada en el material en forma de dislocaciones y vacantes producto de la deformación plástica acelera los procesos de crecimiento de grano, ya que esta asiste a la energía térmica durante los recocidos [36]. Puesto que la energía mecánica acumulada después de 8 y 12 pases es muy superior a la producida

mediante 4 pases a temperatura ambiente, se puede esperar un mayor crecimiento de grano/subgrano cuando la deformación severa previa ha sido mayor.

4.4 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO

4.4.1 Resistencia mecánica de los materiales procesados por ECAP

Los resultados de los ensayos mecánicos de tracción han demostrado que el procesado ECAP conduce a un aumento notable de la resistencia de la aleación (ver figura 3.42). Por ejemplo, los materiales procesados a temperatura ambiente en estado solubilizado muestran incrementos del límite elástico de entre 330 MPa y 355 MPa. Esto se atribuye a la alta densidad de defectos microestructurales que se introduce en el material durante el procesado y que conducen a un alto grado de refinamiento microestructural. Además, según se mostró, la combinación del procesado ECAP con tratamientos térmicos en algunos casos supone un incremento adicional de la resistencia del material por el efecto de endurecimiento de la precipitación, que se combina con el efecto de endurecimiento provocado por el refinamiento del tamaño de grano/subgrano. Por ejemplo, con el recocido posterior a 450°C del material solubilizado y procesado hasta 12 pases se obtuvo el material más resistente de todos los estudiados en el presente trabajo, con un límite elástico y resistencia máxima de 563 MPa. Este elevado límite elástico representa un incremento de más del 450% con respecto al material solubilizado. Por su parte, los materiales procesados a alta temperatura también presentaron una elevada resistencia mecánica, comparable a la de los materiales procesados a temperatura ambiente en el mismo estado inicial. Como se mostró a alta temperatura de procesado también se obtiene una subestructura de granos/subgranos muy fina, con una alta densidad de dislocaciones y precipitados en su interior.

Para profundizar en qué medida estos parámetros microestructurales contribuyen al endurecimiento global de la aleación, se ha efectuado un análisis cuantitativo de dichas contribuciones que se presenta en la siguiente sección a partir de los mecanismos de endurecimiento mencionados en la sección 1.2 de la introducción.

4.4.2 Análisis cuantitativo de las contribuciones al endurecimiento

En el presente estudio, los principales parámetros microestructurales analizados por su posible contribución al endurecimiento son: los átomos de soluto (Cr y Zr), las fronteras de granos y subgranos finos, los precipitados y las dislocaciones, cuyas contribuciones serán analizadas mediante los distintos modelos mencionados en la introducción (ver §1.2). Aunque en algunos casos las contribuciones al endurecimiento pueden ser consideradas como suma de medias cuadráticas para analizar el endurecimiento total [46], la hipótesis más generalizada es considerar dicho endurecimiento como la suma lineal de las contribuciones [47, 48]. Esta última hipótesis será la empleada en el presente análisis, de manera que la variación total del límite elástico ($\sigma_{0,2}$) se determina de la siguiente manera:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{SS} + \Delta\sigma_{Grano} + \Delta\sigma_{ppdo} + \Delta\sigma_{\rho} \quad (4.5)$$

siendo σ_0 la resistencia intrínseca de la matriz y $\Delta\sigma_{SS}$, $\Delta\sigma_{Grano}$, $\Delta\sigma_{ppdo}$, $\Delta\sigma_{\rho}$ las contribuciones al endurecimiento producidas por los átomos de soluto, las fronteras de grano/subgrano, los precipitados y las dislocaciones, respectivamente.

Para analizar la contribución del tamaño de grano/subgrano al endurecimiento es necesario aislar las contribuciones de la resistencia intrínseca de la matriz, de los átomos de soluto y de los precipitados, de manera que se pueda expresar en el caso de los materiales procesados en estado solubilizado:

$$\Delta\sigma_{Grano} + \Delta\sigma_{\rho} = \sigma_{0,2} - \sigma_0 - \Delta\sigma_{SS} \quad (4.6)$$

y en los materiales recocidos:

$$\Delta\sigma_{Grano} + \Delta\sigma_{\rho} = \sigma_{0,2} - \sigma_0 - \Delta\sigma_{ppdo} \quad (4.7)$$

Esto permitirá analizar de manera aislada el efecto de las fronteras de grano/subgrano ($\Delta\sigma_{Grano}$) y de las dislocaciones ($\Delta\sigma_{\rho}$) en el endurecimiento y confirmar si existe alguna relación de proporcionalidad entre la resistencia y el tamaño de grano/subgrano.

El valor de la resistencia intrínseca de la matriz se obtiene al sustraerle al límite elástico del material solubilizado no procesado por ECAP la contribución debido a los átomos de soluto. El valor experimental del límite elástico del material solubilizado es de 101 MPa (ver tabla 3.3) y el endurecimiento producido por los átomos de soluto se calcula empleando la teoría de

endurecimiento por solución sólida propuesta por Fleischer [37, 49], según la siguiente ecuación [36]:

$$\Delta\sigma_{ss} = \frac{\sqrt{3}cG\varepsilon^{3/2}}{700} \quad (4.8)$$

donde se toma $c_{Cr} = 0,0045$ (concentración de Cr en solución según medidas de PTE), $c_{Zr} = 0,0007$ (concentración de Zr en solución según diagrama de equilibrio [20]), $G = 45 \times 10^3$ MPa, $\varepsilon_{Cr} = 1,6$ y $\varepsilon_{Zr} = 2,4$ (coeficiente de desajuste de la red producido por los átomos de Cr y de Zr, respectivamente, expresados en porcentaje según la ecuación 1.4), obteniéndose así una contribución conjunta de los átomos de Cr y de Zr, $\Delta\sigma_{ss} = 21$ MPa y por tanto, la resistencia intrínseca de la matriz es de 80 MPa. En todos los materiales recocidos y en los procesados a 450°C, $\Delta\sigma_{ss}$ se considerará nulo ya que la concentración de átomos soluto remanente en solución es despreciable.

Por su parte, las contribuciones de los precipitados se podrán calcular dependiendo de si los precipitados son cizallados o contorneados por las dislocaciones, mediante los modelos de Nembach [50] o de Orowan [51], respectivamente. El modelo de Nembach plantea que los precipitados contribuyen al endurecimiento según:

$$\Delta\sigma_{ppdo} = M\beta[G|\varepsilon|]^{3/2} \left[f_V r \left(\frac{b}{2S} \right) \right]^{1/2} \quad (4.9)$$

donde el factor de Taylor $M = 3$, la constante $\beta = 3,5$ [50], el factor de desajuste de la red $\varepsilon = 1,6 \times 10^{-2}$, f_V la fracción en volumen y r el radio de los precipitados, la tensión de línea de dislocación $S = 0,5Gb^2$, $G = 45 \times 10^9$ Pa y $b = 0,256 \times 10^{-9}$ m. La fracción en volumen f_V empleada en los cálculos será la estimada a partir del diagrama de equilibrio, según se mostró en la sección 2.1. La fracción en volumen obtenida mediante las medidas de Poder Termoeléctrico no se utiliza porque esta excluye la fracción precipitada previamente durante el tratamiento de solubilización.

La ecuación correspondiente al modelo de Orowan se expresa:

$$\Delta\sigma_{ppdo} = \frac{2,2MGb}{4\pi(\lambda_p - \phi)} \ln \frac{\phi}{2b} \quad (4.10)$$

donde M , G , b tienen los mismos valores dados anteriormente, ϕ es el tamaño medio de los precipitados y λ_p es el espaciado planar entre precipitados, calculado como $\lambda_p = \phi / \sqrt{f_V}$.

Empleando ambas ecuaciones se han calculado las contribuciones al endurecimiento ($\Delta\sigma_{ppdo}$) para los distintos tamaños de precipitados que se obtienen con los distintos recocidos y durante el procesado a 450°C. Dichos valores se muestran en la tabla 4.4. Como se aprecia para precipitados con tamaños de 3,5 nm y 5,5 nm (obtenidos con los recocidos a 450°C y 500°C) el mecanismo que requiere menor tensión es el descrito por el modelo de Nembach, mientras que para los precipitados con tamaño superior a 5,5 nm el mecanismo que requiere menor tensión es el descrito por el modelo de Orowan, donde las dislocaciones contornean los precipitados durante la deformación. Este comportamiento se corresponde con los resultados obtenidos durante el estudio microestructural. Anteriormente se observó (figura 3.11) que con los recocidos a 450°C y 500°C se obtienen precipitados coherentes con la matriz, lo que sumado a su pequeño tamaño hace que puedan ser cizallados por las dislocaciones. En cambio, durante los recocidos a 600°C y 700°C los precipitados crecen y pierden coherencia con la matriz (figura 3.11), convirtiéndose así en partículas no deformables.

Tabla 4.4 Contribuciones de la precipitación al endurecimiento según los modelos de Nembach [50] y de Orowan [51].

Tamaño medio de precipitado (ϕ , nm)	$\Delta\sigma_{ppdo}$ (MPa) (Nembach)	$\Delta\sigma_{ppdo}$ (MPa) (Orowan)
3,5	171	279
4	183	281
4,5	195	246
5,5	215	219
11,5	298	131
12	305	127
15	319	101
18	350	89

Una vez conocidas las contribuciones de los átomos de soluto y de los precipitados, se sustraen del valor de límite elástico y tendríamos ($\sigma_{0,2} - \sigma_0 - \Delta\sigma_{SS}$) en el caso de los materiales solubilizados y ($\sigma_{0,2} - \sigma_0 - \Delta\sigma_{ppdo}$) en el caso de los materiales recocidos. Teniendo en cuenta que según los modelos existentes [52] $\Delta\sigma_{Grano} \propto KD^{-m}$ se han representado gráficamente dichos valores en función de $1/D$ y $1/D^{1/2}$. En la representación de $1/D$ se obtiene una dependencia lineal, pero con una ordenada en el origen negativa, lo que no tiene significado físico. Sin embargo, en la representación de $1/D^{1/2}$ (correspondiente al modelo de Hall-Petch) se obtiene también una dependencia lineal, como muestra la figura 4.10, pero con ordenadas en el origen positivas. En esta figura los datos azules corresponden a los materiales procesados 4, 8 y 12 pases a temperatura ambiente en estado solubilizado y los datos rojos y verdes corresponden a los materiales procesados en estado solubilizado y recocidos posteriormente a 450°C y 500°C. Además, al grupo de materiales recocidos se han añadido los

materiales procesados a 450°C. Como se aprecia, los datos se ajustan bastante bien a rectas paralelas con pendientes de 0,11 MPa/m^{1/2} y ordenadas en el origen de 89 MPa, 35 MPa y 15 MPa. Este buen ajuste lineal confirma que estos materiales se ajustan al modelo de Hall-Petch, con una pendiente (K_{HP}) muy similar a la publicada por otros autores para el cobre [53], dando soporte adicional al presente estudio.

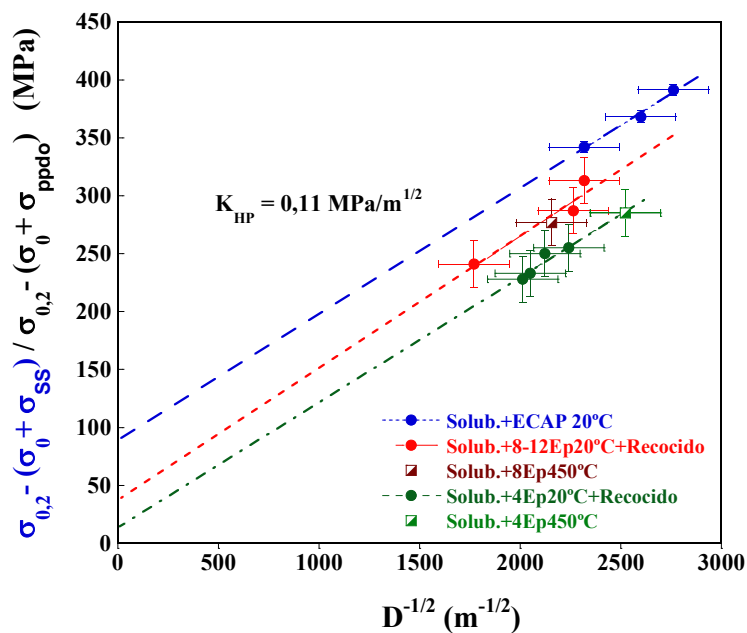


Figura 4.10 Análisis de Hall-Petch de los materiales procesados en estado solubilizado a temperatura ambiente (datos azules) y de los recocidos después de ser procesados (datos rojos y verdes). Se representa el límite elástico después de sustraerle las contribuciones de la resistencia intrínseca de la matriz, del soluto y de la precipitación, en función del inverso de la raíz cuadrada del tamaño de grano y de subgrano. Se incluyen además en el análisis los materiales procesados a 450°C.

Además, el poder ajustar los datos de los materiales procesados a 450°C junto con los de los materiales procesados y recocidos posteriormente demuestra que las contribuciones al endurecimiento por las fronteras de grano/subgrano son equivalentes en ambos tipos de materiales. De manera similar Abson y Jonas [54] concluyeron en su estudio que las subfronteras obtenidas durante la deformación a alta temperatura tenían la misma resistencia que las obtenidas después de recocer un material deformado en frío. Hay que mencionar que no se incluyen en la figura 4.10 los datos de los materiales recocidos a 600°C y 700°C porque no se ajustan al modelo de Hall-Petch. Esto ha sido planteado en otros estudios [22] en donde la presencia de precipitados modifica la relación entre el límite elástico y el tamaño de grano/subgrano y no se cumple la relación de Hall-Petch.

En la figura 4.10 las ordenadas en el origen ($\Delta\sigma_p$) representan las contribuciones al endurecimiento de las dislocaciones libres en el interior de los granos y subgranos. Dichos

valores son más elevados para el material procesado a temperatura ambiente en estado solubilizado (89 MPa) y disminuye en los materiales recocidos posteriormente (35 y 15 MPa) confirmando una menor contribución al endurecimiento por dislocaciones en estos últimos. Para calcular la densidad de dislocaciones responsable por dicho endurecimiento se ha utilizado el modelo de Taylor [36]:

$$\Delta\sigma_p = \alpha M G b \sqrt{\rho} \quad (4.11)$$

siendo $\alpha = 0,4$ [55], ρ la densidad de dislocaciones y el resto de términos tienen el mismo significado definido anteriormente. Se estima entonces una densidad de dislocaciones del orden de $4,1 \times 10^{13} / \text{m}^2$ para los materiales procesados a temperatura ambiente en estado solubilizado, de $6,4 \times 10^{12} / \text{m}^2$ para los materiales sometidos a 8 y 12 pases y recocidos posteriormente y de $1,2 \times 10^{12} / \text{m}^2$ para los materiales sometidos a 4 pases y recocidos posteriormente. Como se puede ver con los recocidos posteriores al procesado se reduce notablemente la densidad de dislocaciones libres, quedando una menor densidad en los materiales menos deformados y explicando así su menor contribución al endurecimiento.

Al analizar de la misma manera los materiales en estado recocido procesados a temperatura ambiente y a 150°C y 300°C (figura 4.11, datos rojos y verdes), se aprecia que estos también se ajustan al modelo de Hall-Petch ya que existe una relación lineal de proporcionalidad entre la resistencia y el inverso de la raíz cuadrada del tamaño de grano/subgrano. En este gráfico se incluyen también como comparación los datos de los materiales procesados en estado solubilizado, analizados anteriormente en el gráfico 4.10. Se aprecia que con el ajuste de los materiales con recocidos previos al procesado se obtiene una pendiente $K_{HP} = 0,07 \text{ MPa/m}^{1/2}$, la cual es ligeramente inferior a la obtenida para los materiales analizados anteriormente. Como se ha mencionado la pendiente de Hall-Petch es una medida de la resistencia de las fronteras al paso de las dislocaciones. Así, la disminución de la pendiente indica que la subestructura de subgranos que se forma con la presencia de precipitados tiene un carácter diferente que la hace menos eficiente en la restricción del movimiento de las dislocaciones.

Además, se observa que la ordenada en el origen en los materiales procesados en estado solubilizado y los procesados en estado recocido es muy similar, del orden 85-90 MPa. Esto implica que la contribución al endurecimiento por deformación ($\Delta\sigma_p$) es equivalente en ambos materiales. Según el modelo de Taylor estos valores corresponden a una densidad de dislocaciones de $3,8\text{-}4 \times 10^{13} / \text{m}^2$.

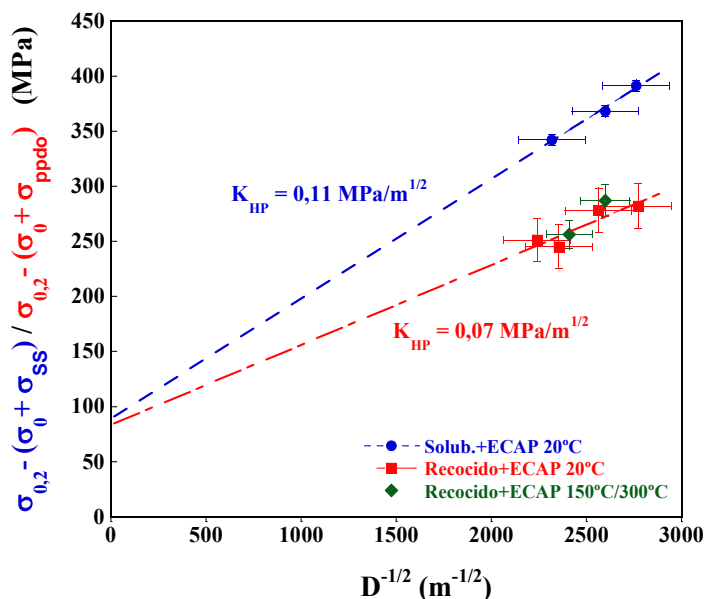


Figura 4.11 Análisis de Hall-Petch de los materiales procesados en estado recocido (datos rojos y verdes) a temperatura ambiente y a 150°C y 300°C. Se representa el límite elástico después de sustraerle las contribuciones de la resistencia intrínseca de la matriz y de la precipitación, en función del inverso de la raíz cuadrada del tamaño de grano/subgrano. A modo de comparación se muestran los datos analizados anteriormente de los materiales procesados en estado solubilizado a temperatura ambiente (datos azules).

Una vez comprobado que el endurecimiento por refinamiento de grano se ajusta al modelo de Hall-Petch y habiendo calculado las distintas contribuciones al endurecimiento total, se ha analizado la contribución relativa de todos los parámetros microestructurales. En la figura 4.12 (a) se muestra como en los materiales procesados en estado solubilizado a temperatura ambiente, el 60% del endurecimiento se obtiene a partir del refinamiento de grano/subgrano y que la segunda mayor contribución al endurecimiento (el 20%) se obtiene con las dislocaciones libres que quedan en el interior de los granos/subgranos. Como se había apreciado los átomos en solución sólida apenas contribuyen al endurecimiento (~5%). En el caso de los materiales recocidos a 450°C y 500°C antes del procesado ECAP (figura 4.12 (b)) tanto el tamaño de grano/subgrano como los precipitados contribuyen en un porcentaje similar al endurecimiento (~35 – 37%), mientras que la contribución de las dislocaciones se mantiene del mismo orden de magnitud (~20%) que en los materiales analizados anteriormente. Se puede apreciar además, que al sobreenviejecer la aleación (recocidos a 600°C y 700°C) se reduce la contribución de los precipitados (30-25%), mientras que las fronteras de grano/subgrano siguen contribuyendo en igual medida (37-38%).

En el análisis de los materiales recocidos a 450°C y 500°C después del procesado ECAP (figura 4.12 (c)) se aprecia que la contribución más importante es la debida al tamaño de grano/subgrano (47-48%), seguida por la de los precipitados (34-36%). En estos materiales se

observa una reducción notable de la contribución de las dislocaciones libres (que pasa del 20% al 3%), que se debe a la aniquilación de dislocaciones durante los recocidos como ha sido discutido anteriormente. Por último, en las figuras 4.12 (d y e) se muestran los materiales procesados a alta temperatura. En el caso de los materiales procesados a 450°C (figura 4.12 (d)) se aprecia una elevada contribución de las fronteras de grano/subgrano que es similar a la de los materiales recocidos después del procesado (48-55%), y una contribución también importante de los precipitados (26-37%), mientras que las dislocaciones apenas contribuyen al endurecimiento (7-3%). Además se observa que después de 8 pases a 450°C la contribución de los precipitados aumenta, debido a que con el aumento del número de pases aumenta el tiempo de la precipitación y como consecuencia cambia su distribución (tamaño y espaciado).

En el caso de los materiales procesados a 150°C y 300°C en estado recocido (figura 4.12 (e)) se aprecia que las contribuciones de las fronteras de grano/subgrano y de los precipitados son muy similares (entre 33-37%) y mayoritarias y que las contribuciones debido a las dislocaciones aumenta de manera significativa (16-17% comparado con 3-7%). Este último aspecto se debe a la baja velocidad de recuperación que tienen los materiales procesados en estado recocido, y como consecuencia se retiene una alta densidad de dislocaciones incluso procesando a alta temperatura.

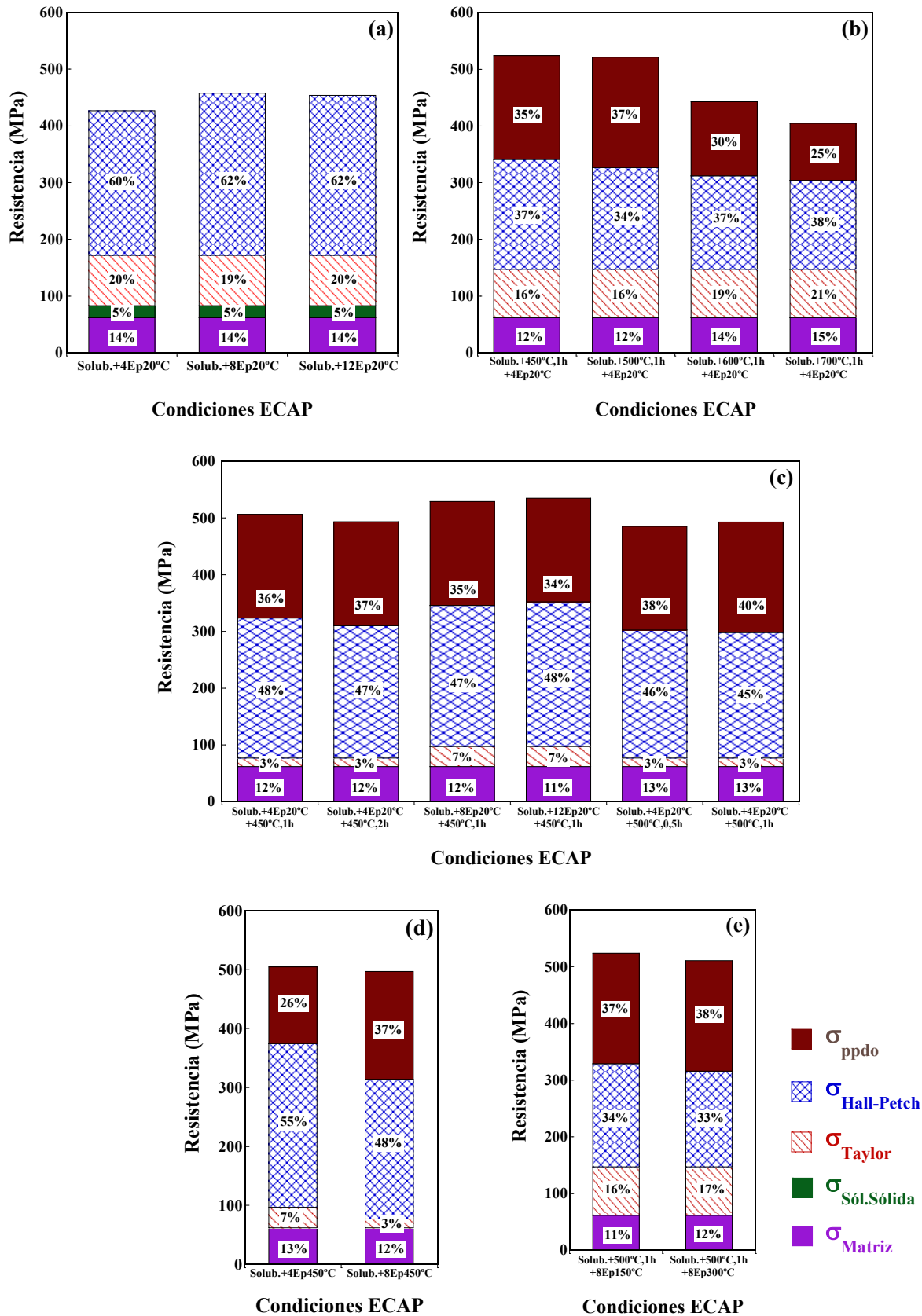


Figura 4.12 Análisis cuantitativo de las contribuciones al endurecimiento de los distintos parámetros microestructurales: resistencia intrínseca de la matriz (σ_{Matriz}), átomos en solución sólida ($\sigma_{\text{Sol.Sólida}}$), dislocaciones libres (σ_{Taylor}), fronteras de grano/subgrano ($\sigma_{\text{Hall-Petch}}$), precipitados (σ_{ppdo}).

4.4.3 Influencia de las distintas condiciones de procesado en la ductilidad

Después del procesado ECAP a temperatura ambiente los materiales mostraron una reducción importante de la ductilidad, disminuyendo desde el 50% en el material solubilizado hasta aproximadamente el 10%, en casi todas las condiciones de procesado (ver figura 3.42 y tabla 3.3). Esta menor ductilidad es consecuencia de la reducida capacidad de endurecimiento de estos materiales debido al alto grado de refinamiento microestructural y la alta densidad de dislocaciones acumulada durante el procesado. Con los recocidos de los materiales procesados se recupera la microestructura parcialmente, lo que conduce a un cierto aumento de la capacidad de endurecimiento y como consecuencia de la cantidad de deformación a tensión máxima y de la ductilidad a fractura. A mayor temperatura de recocido se alcanza una mayor recuperación microestructural y en consecuencia se tienen materiales más dúctiles. Por ejemplo, con los recocidos a 450°C y 500°C la ductilidad de los materiales procesados en estado solubilizado aumenta hasta 12%, mientras que con los recocidos a 600°C y 700°C se obtienen valores de ductilidad de 16,5% y 42%, respectivamente.

Al elevar la temperatura de procesado a 450°C se obtienen materiales con una subestructura ligeramente más recuperada y en consecuencia poseen una mayor capacidad de endurecimiento durante el ensayo de tracción, obteniéndose valores de ductilidad entre 13 – 15%. Por su parte, los materiales procesados a 150°C y 300°C muestran un incremento de la ductilidad de 2 – 4% con respecto al material procesado a temperatura ambiente en el mismo estado inicial, a pesar de tener densidades de dislocaciones del mismo orden. Esto puede estar relacionado con que durante el procesado a alta temperatura se alcanza una microestructura más homogénea y se relajan al menos parcialmente las tensiones internas, de manera que las inestabilidades en la deformación que conducen a la rotura de la probeta se alcanzan a mayores deformaciones.

4.5 REFERENCIAS

1. Segal, V.M., *Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation*. Materials Science and Engineering: A, **271** (1999) 322-333.
2. Vedani, M., Bassani, P., Caibbo, M., Latini, V., and Evangelista, E., *Experimental aspects related to Equal Channel Angular Pressing of a commercial AA6082 alloy*. Metallurgical Science and Technology, **21** (2003) 3-9.
3. Kim, H.S., *Finite element analysis of equal channel angular pressing using a round corner die*. Materials Science and Engineering: A, **315** (2001) 122-128.
4. Shan, A., Moon, I.-G., and Park, J.-W., *Estimation of friction during equal channel angular pressing (ECAP) of aluminum alloys*. Journal of Materials Processing Technology, **122** (2002) 255-259.
5. Langdon, T.G., *The principles of grain refinement in equal-channel angular pressing*. Materials Science and Engineering: A, **462** (2007) 3-11.
6. Valiev, R.Z. and Langdon, T.G., *Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement*. Progress in Materials Science, **51** (2006) 881-981.
7. Segal, V.M., *Engineering and commercialization of equal channel angular extrusion (ECAE)*. Materials Science and Engineering: A, **386** (2004) 269-276.
8. Valiev, R.Z., Sabirov, I., Zhilyaev, A.P., and Langdon, T.G., *Bulk Nanostructured Metals for Innovative Applications*. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, **64** (2012) 1134-1142.
9. Segal, V.M., *Materials processing by simple shear*. Materials Science and Engineering: A, **197** (1995) 157-164.
10. Dalla Torre, F., Lapovok, R., Sandlin, J., Thomson, P.F., Davies, C.H.J., and Pereloma, E.V., *Microstructures and properties of copper processed by equal channel angular extrusion for 1–16 passes*. Acta Materialia, **52** (2004) 4819-4832.
11. Capdevila, C., Cock, T., Caballero, F.G., San Martin, D., and Andres, C.G., *Application of thermoelectric power measurements to the study of cold rolled austenitic stainless steels*. Journal of Materials Science, **44** (2009) 4499-4502.
12. Schafler, E., Steiner, G., Korznikova, E., Kerber, M., and Zehetbauer, M.J., *Lattice defect investigation of ECAP-Cu by means of X-ray line profile analysis, calorimetry and electrical resistometry*. Materials Science and Engineering: A, **410–411** (2005) 169-173.
13. Suri, R., Thakoor, A.P., and Chopra, K.L., *Anomalous large contributions of vacancies and dislocations to Hall coefficient and thermoelectric power of copper films*. Solid State Communications, **18** (1976) 605-608.
14. Borrelly, R., Pelletier, J.M., and Gobin, P.F., *Etude de la cinetique de precipitation dans l'alliage cuivre-fer par mesure du pouvoir thermoelectrique*. Acta Metallurgica, **26** (1978) 1863-1875.

15. Pelletier, J.M., Vigier, G., and Borrelly, R., *Residual resistivity and thermopower versus short range order in Cu–Zn alloys*. Scripta Metallurgica, **16** (1982) 1343-1346.
16. Pelletier, J.M., Borrelly, R., and Gobin, P.F., *Influence de la précipitation sur le pouvoir thermoélectrique des alliages cuivre-cobalt*. Scripta Metallurgica, **11** (1977) 553-556.
17. Pelletier, J.M., Borrelly, R., and Pernoux, E., *Influence des traitements thermiques sur le pouvoir thermoélectrique des alliages cuivre-fer*. physica status solidi (a), **39** (1977) 525-532.
18. Pelletier, J.M., *Thermoelectric Power Analysis*, INSA, Editor. 2000: Villeurbanne, Lyon.
19. Chbihi, A., Sauvage, X., and Blavette, D., *Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper*. Acta Materialia, **60** (2012) 4575-4585.
20. ASM-International, *Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook*. Vol. 3. 1992 Materials Park, Ohio, USA. p. 512.
21. Perez, M., Massardier, V., and Kleber, X., *Thermoelectric power applied to metallurgy: principle and recent applications*. International Journal of Materials Research, **100** (2009) 1461-1465.
22. Morris, M.A. and Morris, D.G., *Microstructural refinement and associated strength of copper alloys obtained by mechanical alloying*. Materials Science and Engineering: A, **111** (1989) 115-127.
23. Gutierrez-Urrutia, I., Muñoz-Morris, M.A., and Morris, D.G., *The effect of coarse second-phase particles and fine precipitates on microstructure refinement and mechanical properties of severely deformed Al alloy*. Materials Science and Engineering: A, **394** (2005) 399-410.
24. Valdés León, K., Muñoz-Morris, M.A., and Morris, D.G., *Optimisation of strength and ductility of Cu–Cr–Zr by combining severe plastic deformation and precipitation*. Materials Science and Engineering: A, **536** (2012) 181-189.
25. Hughes, D.A. and Hansen, N., *High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms*. Acta Materialia, **45** (1997) 3871-3886.
26. Gutierrez-Urrutia, I., Muñoz-Morris, M.A., and Morris, D.G., *Contribution of microstructural parameters to strengthening in an ultrafine-grained Al–7% Si alloy processed by severe deformation*. Acta Materialia, **55** (2007) 1319-1330.
27. Zhao, Y.H., Liao, X.Z., Zhu, Y.T., Horita, Z., and Langdon, T.G., *Influence of stacking fault energy on nanostructure formation under high pressure torsion*. Materials Science and Engineering: A, **410–411** (2005) 188-193.
28. Zhao, Y.H., Zhu, Y.T., Liao, X.Z., Horita, Z., and Langdon, T.G., *Influence of stacking fault energy on the minimum grain size achieved in severe plastic deformation*. Materials Science and Engineering: A, **463** (2007) 22-26.

29. Huang, C.X., Hu, W., Yang, G., Zhang, Z.F., Wu, S.D., Wang, Q.Y., and Gottstein, G., *The effect of stacking fault energy on equilibrium grain size and tensile properties of nanostructured copper and copper–aluminum alloys processed by equal channel angular pressing*. Materials Science and Engineering: A, **556** (2012) 638-647.
30. Kapoor, K., Lahiri, D., Batra, I.S., Rao, S.V.R., and Sanyal, T., *X-ray diffraction line profile analysis for defect study in Cu-1wt.%Cr-0.1wt.%Zr alloy*. Materials Characterization, **54** (2005) 131-140.
31. Vinogradov, A., Patlan, V., Suzuki, Y., Kitagawa, K., and Kopylov, V.I., *Structure and properties of ultra-fine grain Cu–Cr–Zr alloy produced by equal-channel angular pressing*. Acta Materialia, **50** (2002) 1639-1651.
32. Xu, C.Z., Wang, Q.J., Zheng, M.S., Zhu, J.W., Li, J.D., Huang, M.Q., Jia, Q.M., and Du, Z.Z., *Microstructure and properties of ultra-fine grain Cu–Cr alloy prepared by equal-channel angular pressing*. Materials Science and Engineering: A, **459** (2007) 303-308.
33. Komura, S., Horita, Z., Nemoto, M., and Langdon, T.G., *Influence of stacking fault energy on microstructural development in equal-channel angular pressing*. Journal of Materials Research, **14** (1999) 4044-4050.
34. Mohamed, F.A., *A dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling*. Acta Materialia, **51** (2003) 4107-4119.
35. Lu, S., Hu, Q.-M., Delczeg-Czirjak, E.K., Johansson, B., and Vitos, L., *Determining the minimum grain size in severe plastic deformation process via first-principles calculations*. Acta Materialia, **60** (2012) 4506-4513.
36. Honeycombe, R.W.K., *The plastic deformation of metals*. 1st ed. 1968, Edward Arnold Ltd. London, Great Britain. p. 475.
37. Fleischer, R.L., *Substitutional solution hardening*. Acta Metallurgica, **11** (1963) 203-209.
38. Apps, P.J., Berta, M., and Prangnell, P.B., *The effect of dispersoids on the grain refinement mechanisms during deformation of aluminium alloys to ultra-high strains*. Acta Materialia, **53** (2005) 499-511.
39. Wei, K.X., Wei, W., Wang, F., Du, Q.B., Alexandrov, I.V., and Hu, J., *Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of industrial Cu–0.5%Cr alloy processed by severe plastic deformation*. Materials Science and Engineering: A, **528** (2011) 1478-1484.
40. Brimhall, J.L., Klein, M.J., and Huggins, R.A., *Influence of a finely dispersed second phase on recrystallization*. Acta Metallurgica, **14** (1966) 459-466.
41. Gutierrez-Urrutia, I., Muñoz-Morris, M.A., Puertas, I., Luis, C., and Morris, D.G., *Influence of processing temperature and die angle on the grain microstructure produced by severe deformation of an Al–7% Si alloy*. Materials Science and Engineering: A, **475** (2008) 268-278.

42. Kobayashi, C., Sakai, T., Belyakov, A., and Miura, H., ***Ultrafine grain development in copper during multidirectional forging at 195°K***. Philosophical Magazine Letters, **87** (2007) 751-766.
43. Muñoz-Morris, M.A., Gutierrez-Urrutia, I., Calderon, N., and Morris, D.G., ***Refinement of precipitates and deformation substructure in an Al–Cu–Li alloy during heavy rolling at elevated temperatures***. Materials Science and Engineering: A, **492** (2008) 268-275.
44. Mazurina, I., Sakai, T., Miura, H., Sitdikov, O., and Kaibyshev, R., ***Effect of deformation temperature on microstructure evolution in aluminum alloy 2219 during hot ECAP***. Materials Science and Engineering: A, **486** (2008) 662-671.
45. Morris, D.G. and Morris, M.A., ***Microcrystalline or nanocrystalline grain size in two-phase alloys after mechanical alloying***. Materials Science and Engineering: A, **134** (1991) 1418-1421.
46. Kim, J.H., Byun, T.S., Hoelzer, D.T., Park, C.H., Yeom, J.T., and Hong, J.K., ***Temperature dependence of strengthening mechanisms in the nanostructured ferritic alloy 14YWT: Part II—Mechanistic models and predictions***. Materials Science and Engineering: A, **559** (2013) 111-118.
47. Morris, D.G. and Muñoz-Morris, M.A., ***Nanoprecipitation of oxide particles and related high strength in oxide-dispersion-strengthened iron–aluminium–chromium intermetallics***. Acta Materialia, **61** (2013) 4636-4647.
48. Kumar, N. and Mishra, R.S., ***Additivity of strengthening mechanisms in ultrafine grained Al–Mg–Sc alloy***. Materials Science and Engineering: A, **580** (2013) 175-183.
49. Fleischer, R.L., ***Substitutional solution hardening of copper***. Acta Metallurgica, **14** (1966) 1867-1868.
50. Büttner, N., Fusenig, K.D., and Nembach, E., ***On the additivity of precipitation and solid solution hardening in under-and over-aged single crystals of (CuAu)-Co***. Acta Metallurgica, **35** (1987) 845-854.
51. Batawi, E., Morris, D.G., and Morris, M.A., ***Effect of small alloying additions on behaviour of rapidly solidified Cu-Cr alloys***. Materials Science and Technology, **6** (1990) 892-899.
52. Gil Sevillano, J., van Houtte, P., and Aernoudt, E., ***Large strain work hardening and textures***. Progress in Materials Science, **25** (1980) 69-412.
53. Hansen, N., ***Hall–Petch relation and boundary strengthening***. Scripta Materialia, **51** (2004) 801-806.
54. Abson, D.J. and Jonas, J.J., ***The Hall-Petch relation and high-temperature subgrains***. Metal Science Journal, **4** (1970) 24-28.
55. Sauzay, M. and Kubin, L.P., ***Scaling laws for dislocation microstructures in monotonic and cyclic deformation of fcc metals***. Progress in Materials Science, **56** (2011) 725-784.

5 • CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Durante el procesado ECAP de la aleación Cu-Cr-Zr las curvas fuerza-desplazamiento confirman que el 30-35% de la fuerza máxima de procesado se debe a la fricción generada durante la extrusión de la muestra.
2. Las medidas de Poder Termoeléctrico han permitido conocer la cantidad de Cr en solución de la aleación, antes y después del procesado ECAP y de los posteriores recocidos. El aumento de la cantidad de Cr en solución durante el procesado se atribuye a la redisolución de aglomerados de soluto y/o de pequeños precipitados.
3. Se ha confirmado la efectividad del procesado ECAP realizado a distintas temperaturas y su combinación con distintos tratamientos térmicos en la optimización de las propiedades mecánicas de la aleación precipitable Cu-1,22%Cr-0,7%Zr. Con este conocimiento y en función de la aplicación deseada, se podrán producir materiales que combinen un límite elástico de hasta 560 MPa, con una ductilidad superior al 10%.
4. El notable endurecimiento de la aleación durante el procesado se debe a la combinación del alto grado de refinamiento del tamaño de grano y de la distribución de nano-precipitados que se produce con los recocidos previos o posteriores al procesado.
5. El refinamiento de grano conduce a tamaños de hasta 150-200 nm, independientemente de la temperatura de procesado. En los materiales procesados en estado solubilizado el refinamiento de grano alcanzado se debe a la presencia de soluto que reduce la energía de defecto de apilamiento. En los materiales procesados en estado recocido el refinamiento de grano se debe a la distribución de nano-precipitados, que favorecen la retención de dislocaciones y ralentizan su recuperación.
6. El endurecimiento obtenido debido a los precipitados se ha analizado empleando los modelos de Nembach y Orowan, que confirman que según su tamaño los precipitados son cizallados o contorneados por las dislocaciones, respectivamente.
7. El endurecimiento correspondiente al refinamiento de grano se ha analizado mediante el modelo de Hall-Petch, tanto para los materiales procesados a temperatura ambiente, como a alta temperatura y en todos los estados iniciales de la aleación.

8. La contribución de las dislocaciones libres al endurecimiento se reduce del 20% al 3-7% en los materiales recocidos después del procesado a temperatura ambiente y/o en los procesados a 450°C.
9. La ductilidad disminuye considerablemente después del procesado ECAP hasta aproximadamente el 10% en los materiales procesados a temperatura ambiente y hasta 13-16% en los procesados a 450°C. Dicha ductilidad no varía considerablemente con los recocidos posteriores al procesado.

CONCLUSIONS

1. During ECAP processing of the Cu-Cr-Zr alloy the curves force-displacement confirm that 30-35% of the maximum force of processing correspond to the friction generated during the extrusion of the sample.
2. With the Thermoelectric Power measurements we have estimated the Cr content in solid solution of the alloy, before and after ECAP processing and subsequent anneals. The increase in Cr content in solid solution during ECAP can be understood in terms of re-dissolution of small clusters and/or precipitates.
3. It has been confirmed that ECAP processing at different temperatures and its combination with anneals is an effective tool to optimize the mechanical properties of the precipitation hardenable Cu-1.22%Cr-0.7%Zr alloy. With this understanding and depending on the application, it is possible to produce materials with a combination of yield strength up to 560 MPa and ductility larger than 10%.
4. The notable hardening of the alloy during processing is obtained by the combination of a high level of grain refinement and the distribution of nano-precipitates, produced by anneals before or after processing.
5. Grain refinement leads to grains of 150-200 nm in size, independently of the processing temperature. In the materials processed in the solutionised state the grain refinement is attributed to the reduction in stacking fault energy (SFE) due to the presence of solute atoms. In the materials processed in the annealed state the grain refinement is influenced by the distribution of nano-precipitates, which help retain a higher dislocation density and slows down the dislocation recovery rate.
6. The precipitation hardening has been analyzed using the Nembach and Orowan models, which confirm that the precipitates are sheared or bypassed depending on their size.
7. The hardening produced by grain refinement has been analyzed using the Hall-Petch model for all initial states of the alloy processed under all conditions of temperature.
8. The hardening contribution from dislocations is reduced from 20% to 3-7% in the materials given anneals after ECAP and to 13-16% in the materials processed at 450°C.

9. The ductility of the alloy is considerably reduced down to a 10% after ECAP in the materials processed at room temperature and to 13-16% in the materials processed at 450°C. Ductility does not change significantly with annealing after ECAP.

